PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 6 — 15. März 1935. Redäktionsschluß für Nr. 8 am 1. April 1935. — 36. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

E. Friederich u. A. Kussmann, Über den Ferromagnetismus der Platin-Chrom-Legierungen. S. 185.

P. Debye, Dielektrische Sättigung und Behinderung der freien Rotation in Flüssigkeiten. S. 193.

K. Fredenhagen, Der physikalisch-chemische Zusammenhang und das Zustandekommen von osmotischem Druck und Dampfdruckerniedrigung. S. 194.

Vorträge von der 19. Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 12. und 13. Januar 1935 zu Dresden.

F. Klauer, Röntgen-Laue-Diagramme, an piezoelektrisch schwingenden Kristallen. S. 208.

E. H. L. Meyer, Kerrkonstante und Ramaneffekt. S. 212.

E. Fues und H. Ludloff, Zur Deutung der Schaefer-Bergmannschen Interferenz-Figuren an schwingenden Kristallen. S. 214.

P. Brauer, Über den Einfluß des Wasserdampfes auf die Leitfähigkeit von Cupritkristallen. S. 214.

H. R. Scheffer, Zur Theorie des Bifilargravimeters. S. 214.

Besprechungen:

H. Bechhold, Einführung in die Lehre von den Kolloiden. Bd. I. S. 214.

Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Bd. 6. Abschnitt II. S. 215.

G. Malgorn, Lexique Technique Anglais-Français. S. 215.

A. Nikuradse, Das flüssige Dielektrikum. S. 215.

K. Norden, Die Grundlagen der Schattentechnik. S. 216.

J. Schnippenkötter und Th. Weyres, Physik für höhere Lehranstalten. Unterstufe. S. 216.

K. Schütt, Einführung in die Physik des Fliegens. S. 216.

B. Thomas, Axiom und Dogma in der Relativitätstheorie. S. 216.

Nachrichten. S. 216.

Berichtigung. S. 216.

Angebote. S. 216.

ABHANDLUNGEN.

Über den Ferromagnetismus der Platin-Chrom-Legierungen.

Von E. Friederich[1]) und A. Kussmann.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Eines der wichtigsten Probleme des Ferromagnetismus ist die Frage nach seiner Verknüpfung mit der chemischen Natur und Anordnung der mitwirkenden Atome. Die durch zahlreiche Beispiele belegte Tatsache seines Vorkommens in Legierungen aus unmagnetischen Bestandteilen bei stöchiometrisch einfachen Konzentrationen, bzw. Verbindungen[2]) legt zunächst den Schluß nahe, daß bestimmte regelmäßige Anordnungen der Atome die notwendige Bedingung für sein Auftreten darstellen. Daneben ist jedoch grundsätzlich der Fall denkbar[3]), daß auch bei statistischer Verteilung durch rein elektronische Vorgänge, d. h. durch Änderung des Moments oder des Ionisationszustandes der Atome innerhalb des Gitters, Ferromagnetismus zustande kommt. Beispiele hierfür sind bei ferromagnetischen Legierungen aus unmagnetischen Komponenten bisher nicht bekannt, wohl aber kennt man Momentveränderungen in paramagnetischen Legierungsreihen[1]) (*Pd-Au*-Legierungen u. a.), und ebenso scheint die Erhöhung des Sättigungswertes der *Fe-Co*-Legierungen[2]) gegenüber den Elementen auf derartigen Gründen zu beruhen.

Da zur Klärung dieser Zusammenhänge zwischen Aufbau und Eigenschaften vorerst weniger theoretische Betrachtungen als vielmehr experimentelle Untersuchungen weiterführen können, schien es wünschenswert, auch die von E. Friederich[3]) aufgezeigten ferromagnetischen *PtCr*-Legierungen einer eingehenden physikalischen, insbesondere magnetischen und röntgenographischen Untersuchung zu unterziehen. Über die wichtigsten Ergebnisse und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen sei im folgenden kurz berichtet:

I. Versuchsproben, Wärmebehandlung, Meßverfahren.

Die Herstellung von 21 Versuchsproben mit verschiedenen *Cr*-Gehalten erfolgte – um bei der Verschiedenheit der spez. Gewichte möglichste

1) Versuchsabteilung Osram Werk A.

2) Vgl. F. Heusler, Ann. d. Phys. **19**, 155, 1934.

3) Vgl. Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, IV, 4, 11. Auflage 1934.

1) Vgl. E. Vogt, Ann. d. Phys. **18**, 771, 1933.

2) A. Kussmann, B. Scharnow und A. Schulze, Zeitschr. f. techn. Phys. **13**, 449, 1932.

3) Vgl. E. Friederich, Zeitschr. f. techn. Phys. **13**, 59, 1932.

Gleichmäßigkeit zu erzielen – durch Zusammenpressen der pulverförmigen Ausgangsstoffe zu kleinen Stäbchen, die im Wasserstoffstrom vorgesintert und mittels eines Kohlerohrofens im Magnesiatiegel eingeschmolzen wurden. Das als Ausgangsmaterial verwendete *Pt* hatte einen Reinheitsgrad von 99,9 Proz., das *Cr* einen solchen über 99,9 Proz. Die hergestellten Reguli (rund 4 mm dick, 10 mm lang) erwiesen sich als gleichmäßig, waren jedoch infolge Gasblasenseigerung nicht völlig dicht, so daß die auf Volumengrößen sich beziehenden Messungen (spez. Gewicht, Sättigungsmagnetisierung) nur eine Genauigkeit von einigen Prozent aufweisen.

Eine Prüfung des Formänderungsvermögens ergab, daß die mechanische Härte der Legierungen vom *Pt* ausgehend mit steigendem *Cr*-Zusatz stark heraufgesetzt wird (vgl. Abb. 1). Weiter ließen sich nur die *Pt*-reichen Legierungen (bis etwa 7 Gewichtsprozent *Cr*) kalt und warm bearbeiten, während die höherprozentigen so spröde waren, daß sie bei jeder Beanspruchung zerbrachen.

Zur Untersuchung der in verschiedenen Temperaturbereichen ablaufenden Vorgänge wurden die Legierungen zwischen 500 und 1400° in Stufen von 100 zu 100° geglüht und abgeschreckt, ferner die abgeschreckten Proben nachträglich bei tieferen Temperaturen kürzere und längere Zeit angelassen. Nach jeder Behandlung wurden die magnetischen Eigenschaften (spez. Suszeptibilität, Sättigungsmagnetisierung, Koerzitivkraft), in den meisten Fällen ihre Temperaturabhängigkeit, ferner Röntgenstruktur und Schliffbild, vereinzelt Dichte, Leitfähigkeit und Härte gemessen.

II. Messungsergebnisse.

a) Elektrische Leitfähigkeit.

Die zur Kennzeichnung der Legierungen sehr erwünschte Messung der elektrischen Leitfähigkeit ließ sich wegen der Bearbeitungsschwierigkeiten nur an den *Pt*-reichen Legierungen durchführen. Mit der Zugabe von *Cr* und *Pt* steigt der elektrische Widerstand stark an (vgl. Abb. 1) und beträgt in Übereinstimmung mit Angaben von Nemilov[1]) bei 5 Gewichtsprozent (16 Atomprozent) *Cr* etwa 0,6 Ohm pro Meter/mm². Da die Legierungen gleichzeitig sehr hitzebeständig sind, und einen hohen Schmelzpunkt besitzen[2]), so stellen sie möglicherweise für den Bau von elektrischen Widerstandsöfen für mehr als 1300° ein geeignetes Material dar.

1) Vgl. A. Nemilov, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **218**, 33, 1934.
2) Vgl. L. Müller, Ann. d. Phys. **7**, 9, 1930.

b) Magnetische Eigenschaften.

Der Verlauf der magnetischen Eigenschaften innerhalb des Systems *PtCr*, und zwar zunächst die Werte der spez. Suszeptibilität χ sind in

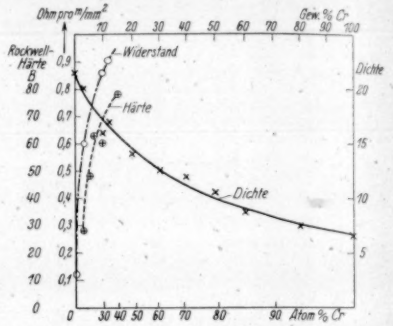


Abb. 1. Mechanische Härte, Dichte und elektrischer Widerstand im System *Pt-Cr*.

Abb. 2 wiedergegeben. Sie lassen erkennen, daß das Gebiet der ferromagnetischen Legierungen auf einen zusammenhängenden Bereich von rund 7 bis 20 Gewichtsprozent (22–40 Atomprozent) Chrom beschränkt ist, während in den beiden angrenzenden Gebieten die Legierungen nur paramagnetisch sind.

Betrachten wir das Verhalten im einzelnen, so steigt vom *Pt* ausgehend ($\chi = 1{,}1 \cdot 10^{-6}$) die Suszeptibilität mit dem *Cr*-Gehalt allmählich an und beträgt bei der Legierung mit 5 Gewichtsprozent (16 Atomprozent) unabhängig von der

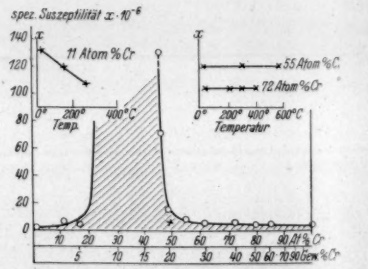


Abb. 2. Spezifische Suszeptibilität und Temperaturabhängigkeit von *Pt-Cr*-Legierungen.

Wärmebehandlung etwa das Doppelte des Ausgangswertes. Auch bei Abkühlung auf tiefe Temperaturen (– 180° C) erwies sich diese Legierung noch paramagnetisch, während die Probe mit 7 Gewichtsprozent (22 Atomprozent) *Cr* bereits

Ferromagnetismus mit einem Curiepunkt bei + 50° C besitzt. Da nach der Platinseite hin die Umwandlungstemperaturen abnehmen (vgl. Abb. 3) so dürfte die untere Konzentrationsgrenze des ferromagnetischen Bereichs hier bei rund 6 Gewichtsprozent (20 Atomprozent) durch den Schnitt der magnetischen Umwandlungslinie mit der absoluten Temperaturachse gegeben sein.

Am anderen Ende des ferromagnetischen Gebiets erfolgt das Verschwinden des Ferromagnetismus bei etwa 19–20 Gewichtsprozent (47 bis 49 Atomprozent) Chrom, hier allerdings ganz allmählich und schwer feststellbar. Nimmt man mangels anderer Möglichkeiten als Kriterium des Ferromagnetismus die Feld- und Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität, so konnte auf Grund eingehender Untersuchungen gezeigt werden, daß die Legierungen mit 17 und 18 Proz. *Cr* im ausgeglühten Zustand noch deutlich ferromagnetische Eigenschaften besitzen, wenn auch ihre Sättigungsmagnetisierung nur noch einen Bruchteil der *Pt*-reicheren Legierungen beträgt. Bei der Probe mit 19 Gewichtsprozent (etwa 47 Atomprozent) ließ sich auch bei dieser Definition im abgeschreckten Zustande nicht entscheiden, ob sie als stark para- oder schwach ferromagnetisch angesprochen werden soll. Die Legierung mit 20 Gewichtsprozent (48,5 Atomprozent) weist im geglühten Zustand noch einen Temperaturabfall der Suszeptibilität bis zu etwa 900° und damit restlichen Ferromagnetismus auf, im abgeschreckten Zustand dagegen kleine und bereits temperaturunabhängige Werte. Alle Legierungen mit noch höherem *Cr*-Gehalt sind ausnahmslos paramagnetisch. Ihre Suszeptibilität wurde in der gleichen Größenordnung wie die des metallischen Chroms gefunden, sie ist ferner temperaturunabhängig, während die zum Platin liegenden paramagnetischen Legierungen eine Temperaturabhängigkeit besitzen.

Für die besonders untersuchten Legierungen des ferromagnetischen Bereichs sind die gewonnenen Messungsergebnisse und ihre gleich näher zu besprechende Abhängigkeit von der Wärmebehandlung in der Tabelle I und Abb. 3–7 wiedergegeben. Betrachten wir zuerst das Verhalten der bei Temperaturen unter 1000° geglühten Proben, so zeigt die Sättigungsmagnetisierung von 7 Gewichtsprozent (22 Atomprozent) einen Anstieg und weist in der Gegend mit 10 Gewichtsprozent (30 Atomprozent) ein flaches Maximum auf, wobei die Höchstwerte mit $4\pi J \infty$ rund 3000 *CGS* etwa die Hälfte der Sättigungsmagnetisierung des Nickels betragen. Mit höheren *Cr*-Gehalten werden die Werte wieder geringer und verschwinden bei etwa 20 Gewichtsprozent (48,5 Atomprozent) *Cr*.

Den Verlauf der magnetischen Umwandlungspunkte in Abhängigkeit von der Konzentration sowie einige Magnetisierungs-Temperaturkurven lassen die Abb. 3 u. 4 erkennen.

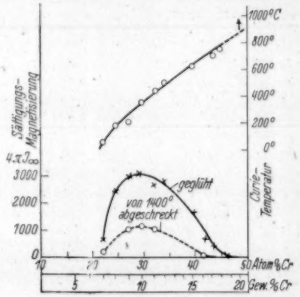


Abb. 3. Sättigungswerte und magnetische Umwandlungspunkte der *Pt-Cr*-Legierungen.

Danach wird der Curiepunkt, der bei der Legierung mit 7 Gewichtsprozent *Cr* bei + 50° C ermittelt wurde, mit steigendem Chromgehalt in völlig regelmäßiger Weise zu höheren Temperaturen heraufgesetzt; er steigt auch immer noch an, wenn die Sättigungswerte wieder abnehmen, so daß also im Gegensatz zu allen anderen bisher bekannten Systemen der Höchstwert der Magnetisierbarkeit nicht mit dem Höchstwert der Umwandlungspunkte übereinstimmt. Bei der Legierung mit 15 Gewichtsprozent *Cr* wurde der Curiepunkt noch deutlich bei 614°, bei der Probe mit 20 Gewichtsprozent *Cr* oberhalb 900° beobachtet. Im übrigen erfolgte Verlust und Wiederkehr des Magnetismus bei derselben Temperatur; eine Hysterese konnte nicht festgestellt werden.

In dem sonstigen ferromagnetischen Verhalten erwiesen sich die *Pt-Cr*-Legierungen als

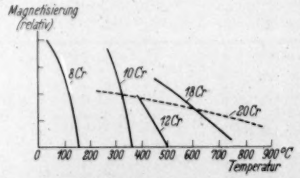


Abb. 4. Magnetisierungs-Temperaturkurven.

durchaus normal, wofür als Beispiel die Magnetisierungskurve einer Legierung mit 10 Gewichtsprozent dienen möge (vgl. Abb. 5). Die Koerzitivkraft schwankte bei den geglühten Proben in unregelmäßiger Weise zwischen 10 und 50 Gauß.

Durch thermische Behandlung, und zwar durch Glühen unterhalb 1000°, nachträgliches

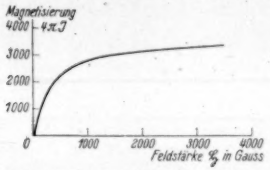


Abb. 5. Magnetisierungskurve der Legierung mit 10 Gewichtsprozent (29,6 Atomprozent) Chrom.

Anlassen, Abkühlen auf flüssige Luft u. dgl., konnte bei den geglühten Proben keine Änderung der magnetischen Eigenschaften erzielt werden.

Tabelle I.
Magnetische Eigenschaften der *PtCr*-Legierungen.

Zusammensetzung		Sättigungsmagnetisierung		Curietemperatur in °C
Gewichtsprozent *Cr*	Atomprozent *Cr*	Geglüht	Von 1400° abgeschreckt	
7	22	670	200	50
8	24,4	2500	—	170
9	27,2	3000	1000	200
10	29,6	3100	1150	344
11	32	2650	1020	430
12	34	2008	—	495
15	40	1700	—	614
16	42	720	32	700
17	43,5	400	—	rund 750
18	45,2	~ 130	18	rund 780
19	46,9	70	12	—
		Spez. Suszeptibilität χ_s		
20	48,5	$15{,}7 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	rund 900
25	55,3	$5{,}8 \cdot 10^{-6}$	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$	—

Dagegen ergaben die von hohen Temperaturen, und zwar zwischen 1200° und 1400° abgeschreckten Proben eine wesentlich geringere Magnetisierbarkeit, die in Abb. 6 in Abhängigkeit von der

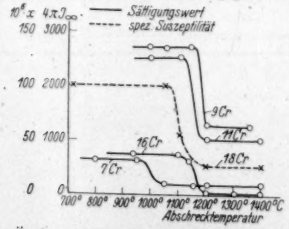


Abb. 6. Änderung der Magnetisierbarkeit mit der Abschrecktemperatur.

Abschrecktemperatur und durch die gestrichelte Kurve der Abb. 3 in ihrem Konzentrationsverlauf wiedergegeben ist.

Eine eingehendere Untersuchung dieser Erscheinung zeigte nun, daß nur die Sättigungsmagnetisierung, nicht aber der Curiepunkt der abgeschreckten Proben verändert war; sie berechtigte weiter zu dem Schluß, daß oberhalb einer bei etwa 1000–1200° gelegenen Phasengrenze eine unmagnetische Kristallart stabil ist, die beim Abschrecken zum Teil fixiert, zum Teil bereits in die magnetische Kristallart umgewandelt wird. Entsprechend der Heterogenität war auch die Koerzitivkraft der abgeschreckten Proben größer (100–200 Gauß). Durch langsames Abkühlen bzw. nachträgliches Anlassen unterhalb der Gleichgewichtstemperatur wird die Rückumwandlung in die magnetische Phase zum Abschluß gebracht, und zwar erfolgt der Zerfall der abgeschreckten Legierung bzw. die Wiederkehr des vollen Wertes der Magnetisierbarkeit gemäß Abb. 7 bei 600° in einigen Tagen, bei 800 und 900° dagegen bereits in einigen Minuten bzw. Sekunden, woraus verständlich ist, daß selbst bei schroffster Abschreckung das Auftreten des Ferromagnetismus nicht völlig unterdrückt werden kann.

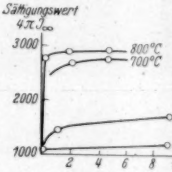


Abb. 7. Zerfall einer abgeschreckten Legierung mit 9 Proz. *Cr* beim Anlassen.

c) Schliffbilder und Röntgenstruktur.

Zur Bestimmung der Phasengestaltung des Systems *PtCr* diente einmal die mikrographische Aufnahme der Schliffbilder (Ätzung mit siedendem Königswasser), weiter die röntgenographische Strukturbestimmung[1]), die nach dem Debye-Scherrer-Verfahren (Coolidge-Rohr mit Chrom-Antikathode und Lindemann-Fenster) an kleinen pulverisierten Splitterchen der Proben durchgeführt wurde.

Über die Mikrostruktur der *PtCr*-Legierungen erschien nach Abschluß der vorliegenden Untersuchungen eine Arbeit von W. A. Nemilov[2]), deren Ergebnisse sich im wesentlichen mit den unsrigen decken und einen allzu ausführlichen Bericht über diesen Teil unserer Untersuchungen erübrigen.

In Übereinstimmung mit den Befunden von Nemilov wurde dabei in den platinreichen Legierungen, vom reinen Metall ausgehend, bis zu etwa 30 Gewichtsprozent (61 Atomprozent) stets nur eine einzige Kristallart festgestellt. Irgend eine Abgrenzung des ferromagnetischen

1) Für die Durchführung von Röntgenaufnahmen sind wir dem Röntgenlaboratorium der Reichsanstalt, insbesondere Herrn Dr. Graf zu Dank verpflichtet.

2) l. c.

Bereichs gegenüber den paramagnetischen Legierungen war mikroskopisch nicht zu erkennen. Lediglich in den ausgeglühten Proben trat – von uns erstmalig bei 17 Gewichtsprozent, von Nemilov bei 11 Gewichtsprozent beobachtet – eine schwache Schattierung auf, die darauf hinweist, daß die Legierungen eine Umwandlung durchlaufen haben. Erst im mittleren Teil des Diagramms werden unter Änderung der Gefügebilder die Unterschiede zwischen den geglühten und den von hoher Temperatur abgeschreckten Proben deutlicher. Dabei zeigten die abgeschreckten Legierungen eine homogene Struktur, die geglühten Legierungen dagegen einen Zerfall des Mischkristalls in mehrere Kristallarten; doch konnte aus dem unklaren Charakter (vgl. Nemilov) weder über die Natur der Umwandlung noch über den Homogenitätsbereich der auftretenden Phasen etwas ausgesagt werden. Schließlich wurden bei hohen Chromgehalten (80 Gewichtsprozent *Cr*), für die die Untersuchung nur eine informatorische sein sollte, zwei Phasen nachgewiesen, die als eine intermediäre Kristallart und Chrom bzw. ein chromreicher Mischkristall anzusehen sind.

Die Auswertung der röntgenographischen Aufnahmen (vgl. Abb. 8, Tabelle II u. III) ergab, daß in den Legierungen von 0–30 Gewichtsprozent (rund 60 Atomprozent) Chrom, also einschließlich des ferromagnetischen Bereichs, nur das kubisch flächenzentrierte Gitter des Platin mit gegenüber dem reinen Metall nur wenig veränderten Gitterparameter auftrat. Trotz langdauernder Belichtung konnten in den ausgeglühten Legierungen bis 16 Gewichtsprozent (42 Atomprozent) weder Überstrukturlinien noch irgendwelche Intensitätsunterschiede festgestellt werden.

Abb. 8. Debye-Scherrer-Aufnahmen von *Pt-Cr*-Legierungen.

Tabelle II.
Zusammenstellung der röntgenographischen Messungen.

Chromgehalt		Kristallstruktur	Gitterkonstante in Å	Bemerkungen
Gewichtsprozent	Atomprozent			
0	0	Kubisch-flächenzentriert	$a = 3{,}9_0$	
7	22	Kubisch-flächenzentriert	$a = 3{,}9_3$	
10	29,6	Kubisch-flächenzentriert	$a = 3{,}9_2$	
12	34	Kubisch-flächenzentriert	$a = 3{,}8_9$	
15	40	Kubisch-flächenzentriert	$a = 3{,}8_8$	
17	43	Kubisch-flächenzentriert	$a = 3{,}8_8$	Überstruktur
19	47	Kubisch-flächenzentriert	$a = 3{,}8_9$	Überstruktur
20	48,5	Kubisch-flächenzentriert	$a = 3{,}8_9$	Überstruktur
30	60	Kubisch-flächenzentriert	$a = 3{,}8_4$	Überstruktur
40	71	Kubisch-flächenzentriert	$a = 3{,}8_2$	Überstruktur
		+ kubisch-flächenzentriert	?	Überstruktur
50	79	Kubisch-flächenzentriert (doppeltes Liniensystem)	$a = \begin{cases} 3{,}8_0 \\ 3{,}8_8 \end{cases}$	
60	84	Kubisch-flächenzentriert	$a = 3{,}8_3$	Überstruktur
		+ kubisch-raumzentriert	$a = 4{,}65$?	
80	94	Kubisch-flächenzentriert	$a = 3{,}8_3$	
		+ kubisch-raumzentriert	$a = 2{,}9_0$	
90	97	Kubisch-raumzentriert	$a = 2{,}9_0$	
		(+ kub.-flächenzentriert)	$a = (3{,}8_3)$	
100	100	Kubisch-raumzentriert	$a = 2{,}9_0$	

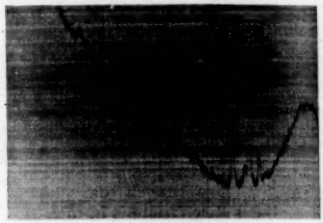
Tabelle III.

Auswertung eines Films der Probe mit 20 Gewichtsprozent (48,5 Atomprozent) *Cr*.

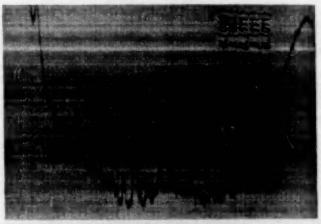
Laufende Nummer	Ringdurchmesser	$\sin^2\theta$	Indizes
1	2,38	0,0380	α 001
2	3,35	0,0780	α 011
3	3,74	0,0968	β 111
4	4,13	0,1165	α 111
5	4,31	0,1264	β 002
6	4,80	0,1553	α 002
7	5,40	0,1948	α 012
8	5,96	0,2343	α 112
9	6,22	0,2545	β 022
10	6,98	0,3142	α 022
11	7,45	0,3535	β 113
12	8,40	0,4350	α 113
13	8,86	0,4070	α 222
14	9,35	0,5184	β 004
15	9,78	0,5558	α 213 oder β 014
16	10,50	0,6174	α 004
17	10,78	0,6412	β 024
18	11,20	0,6755	α 014
19	11,74	0,7192	α 114
20	12,30	0,7620	α 313
21	12,79	0,7970	α 024

Gitterkonstante $a = 3{,}89$ Å.

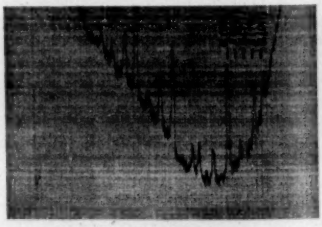
Im chromreicheren Teil des ferromagnetischen Gebiets, und zwar bei den Proben mit 17 Proz. (43 Atomprozent) Chrom wurden dann in den geglühten, also ferromagnetischen Legierungen, neben den Linien des kubischflächenzentrierten Gitters ganz schwach einige neue Linien nachgewiesen, die als die 001, 011, 012 und $\bar{1}12$ Linien indiziert werden konnten und einem Gitter mit einer geordneten Atomverteilung zugehören; bei den abgeschreckten Legierungen sind diese Linien nur noch undeutlich erkennbar. — Bei Steigerung des Chromgehaltes, in den beiden folgenden Legierungen mit 19 und 20 Gewichtsprozent (47 und 48,5 Atomprozent) Chrom, d. h. also parallel dem vollständigen Verschwinden des Ferromagnetismus werden dann diese Überstrukturlinien schärfer, wie aus den Photogrammen der Abb. 9 hervorgeht. Sie bleiben weiterhin erhalten bei noch höheren Chromgehalten und zwar bei den Proben mit 40, 50 und 60 Gewichtsprozent (71, 79, 84 Atomprozent). Von diesen Legierungen zeigen die beiden ersteren ebenfalls das kubisch-flächenzentrierte Gitter, aber eine eigentümliche Verbreiterung und gleichzeitig Aufspaltung der Linien, während bei der Probe mit 60 Gewichtsprozent (84 Atomprozent) neben den Linien des kubisch-flächenzentrierten Gitters einige neue Linien auftraten, die teils einem kubisch-raumzentrierten Gitter mit a = 4,65 Å zugehören würden, teils überhaupt nicht indiziert werden konnten. Schließlich wurden am Ende der Legierungsreihe (bei 80 und 90 Gewichtsprozent, bzw. 94 und 97 Atomprozent *Cr*) zwei Gitter, und zwar das bisherige kubisch-flächenzentrierte und das kubisch-raumzentrierte des Chroms nachgewiesen.



12 Gewichtsproz. (34 Atomproz.) *Cr*



17 Gewichtsprozent (43,5 Atomprozent) *Cr*



19 Gewichtsprozent (47 Atomprozent) *Cr*

Abb. 9. Ausschnitte aus den Photometerkurven der Debye-Scherrer-Aufnahmen der Proben mit 12, 17 und 19 Gewichtsproz. *Cr*.

Übereinstimmend ergibt sich demnach für den Aufbau des Systems *PtCr* auf der uns hauptsächlich interessierenden *Pt*-Seite, daß wir es von Platin ausgehend zunächst mit einem homogenen Mischkristall zu tun haben. Bei hohen Temperaturen, oberhalb einer bei 1100–1400° gelegenen und mit der Konzentration ansteigenden

Umwandlungslinie bleibt diese feste Lösung auch im mittleren Teil des Diagramms erhalten. Unterhalb dieser Linie findet sich dagegen der Existenzbereich einer zweiten Kristallart mit einer Verbindung als Basis. Diese Verbindung besitzt ein kubisch-flächenzentriertes Gitter von nahezu gleicher Kantenlänge wie der α-Mischkristall,

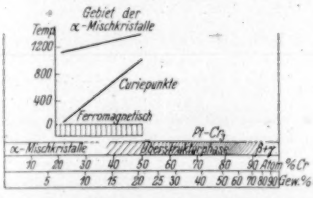


Abb. 10. Schematischer Überblick über die Zustandsfelder im System *Pt-Cr*.

unterscheidet sich aber vom letzteren durch eine geordnete Atomverteilung (Überstruktur), und vermag weiterhin *Pt* im Überschuß aufzunehmen.

Die genaue stöchiometrische Zusammensetzung der Phase, der die Überstrukturlinien zugehören, (konnte ebenso wie die Struktur der im mittleren Teil des Diagramms noch auftretenden Kristallarten) aus den vorliegenden Aufnahmen nicht mit voller Sicherheit bestimmt werden. Nemilow kommt auf Grund der mikrographischen Aufnahmen zu der Annahme von $PtCr$, das sich im festen Zustande aus der Lösung bildet, hält daneben aber noch das Bestehen einer Kristallart $PtCr_2$ für möglich. — Dieser Ansicht widerspricht die Überlegung, daß Verbindungen $PtCr$ und $PtCr_2$ im flächenzentrierten Gitter ohne Änderung der Symmetrieverhältnisse schwer unterzubringen sind, und daß ferner hier nicht sämtliche nach der quadratischen Form mögliche Linien auftreten dürften, sondern die Linien in Ebenen mit ungeraden Indizessummen fehlen müßten. Aus der Verstärkung und Aufspaltung der Linien in der Gegend von 75 Atomprozent *Cr* (vgl. Abb. 8) möchten die Verfasser vielmehr schließen, daß wir es mit einer Verbindung $PtCr_3$ zu tun haben, bei der die *Pt*-Atome die Ecken und die *Cr*-Atome die Mitten der Würfelflächen besetzen und bei der auch sämtliche beobachteten Linien auftreten.

Damit soll aber nicht gesagt werden, daß nicht trotzdem noch weitere intermediäre Phasen (wie $PtCr$ oder insbesondere $PtCr_2$) möglich sind, die sich eventuell durch eine im festen Zustand verlaufende Umsetzung von $PtCr_3$ bilden.

III. Diskussion der Ergebnisse.

Fassen wir die Ergebnisse der Untersuchungen noch einmal zusammen, so ergibt sich das folgende Bild (vgl. die schematische Figur 10):

a) Der Ferromagnetismus ist nicht, wie bei vielen anderen Legierungen des *Mn* oder *Cr* bisher beobachtet, an eine stöchiometrisch ausgezeichnete Konzentration (etwa ein Atomverhältnis $Pt:Cr = 2:1$) gebunden, vielmehr weist das stetige Ansteigen der Curiepunkte darauf hin, daß wir es mit einer Phase mit veränderlicher Zusammensetzung zu tun haben.

b) Die röntgenographischen und mikrographischen Befunde beweisen, daß das ferromagnetische Gebiet in der Übergangszone zwischen einem Mischkristall und einer Überstrukturphase liegt, die bei annähernd gleichem Gitterparameter sich von dem ersteren nur durch eine regelmäßige Anordnung der Atome unterscheidet.

c) Der reine Mischkristall, d. h. die statistische Verteilung der Platin- und Chromatome kann nicht der Träger des Ferromagnetismus sein. Einen Hinweis dafür liefert die Verringerung der Magnetisierbarkeit bei den abgeschreckten, d. h. vorwiegend im Mischkristallzustand befindlichen Proben.

d) Umgekehrt ist auch die Überstrukturphase bei idealer Ausbildung (sowie die übrigen im System *PtCr* noch vorhandenen Verbindungen) sicher nur paramagnetisch; insbesondere beweisen die Photogramme, daß der Ferromagnetismus parallel dem Stärkerwerden der Überstrukturlinien abnimmt.

Diese experimentellen Befunde geben nun leider keinen Hinweis zur eindeutigen Lösung der Frage, was eigentlich Träger des Ferromagnetismus ist. Sie lassen vielmehr nach beiden eingangs erwähnten grundsätzlichen Möglichkeiten, der kristallographisch-geometrischen als auch der chemisch-valenzmäßigen Erklärungen zu, ohne indessen ein völlig abgeschlossenes Bild zu ergeben.

1. Zu einer geometrischen Erklärung müßte man vorweg die Annahme machen, daß die Überstrukturphase, d. h. die Ordnung der Atome, sich durch das ganze ferromagnetische Gebiet hindurch bis zu geringeren Chromgehalten erstreckt, wenn sie auch hier nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Eine solche Annahme ist ohne weiteres gerechtfertigt, da durch mechanische Beanspruchung (Abdrehen, Pulverisieren usw.) der röntgenographische Nachweis von Überstrukturlinien bekanntlich[1]) sehr erschwert wird. Weiter wird sie gestützt durch den Umstand, daß bei den Abschreckversuchen (vgl. Abb. 6) innerhalb des

1) Vgl. K. Schäfer, Naturwiss. **21**, 207, 1933.

ferromagnetischen Bereichs sich kein Unterschied zwischen den platinreicheren und chromreicheren Legierungen ergibt. Unter dieser Voraussetzung kämen wir dann zu dem Schluß, daß der Ferromagnetismus getragen wird von einem begrenzten Bereich einer Überstrukturphase (wahrscheinlich $PtCr_3$), die überschüssiges Platin in Lösung aufgenommen hat und entsprechend der Abweichung von ihrer genauen stöchiometrischen Zusammensetzung einen mehr oder weniger beträchtlichen Fehlordnungsgrad aufweist.

Wenn diese Deutung[1]) richtig ist, so handelt es sich hier um ein vollkommen neues Verhalten. Während nämlich bei den bisher bekannten ferromagnetischen Überstrukturphasen der Ferromagnetismus mit wachsender Ordnung zunimmt und jeder Einbau von Fremdatomen die Magnetisierbarkeit herabsetzt, würde hier gerade eine bestimmte Fehlordnung nötig sein, um den Ferromagnetismus entstehen zu lassen.

2. Eine Erklärung der zweiten Art müßte davon ausgehen, daß die in einem Teil des ferromagnetischen Gebiets nachgewiesene Ordnung mit dem Auftreten des Ferromagnetismus in gar keinem Zusammenhang steht, ja vielleicht sogar für sein Verschwinden bei hohen Chromgehalten verantwortlich ist. Schwierigkeiten bereitet dieser Erklärung zunächst die Unterbringung der experimentell gefundenen Tatsachen über den Einfluß der Wärmebehandlung, d. h. die Unterschiede der Magnetisierbarkeit in den abgeschreckten und geglühten Proben. Weiter läßt sich bei unseren geringen Kenntnissen des Elektronenzustandes im Metallgitter auch nicht sagen, an welche letzten chemisch-valenzmäßigen Ursachen dann das Auftreten des Ferromagnetismus geknüpft ist. Naheliegend wäre die Annahme, daß das Chrom, dessen Oxyde und Oxydverbindungen bekanntlich teilweise ferromagnetisch sind, seinen Ionisationszustand bei der Auflösung in einem anderen Metallgitter so ändert, daß Ferromagnetismus auftritt. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß das Platin als ein Metall der achten Gruppe des periodischen Systems unter bestimmten Bedingungen ferromagnetische Eigenschaften erlangt, zumal der ferromagnetische Bereich der Legierungen das Platingitter zeigt und auch andere Systeme, wie die von Constant untersuchten $PtCo$-Legierungen sowie die $PtFe$-Legierungen, über die in Kürze berichtet wird, ein derartiges Verhalten nahelegen.

Eine endgültige Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten läßt sich bei dem heutigen Stand des Problems noch nicht treffen und muß daher entweder einer noch eingehenderen röntgenographischen Untersuchung insbesondere der Intensitätsverhältnisse der Überstrukturlinien der $PtCr$-Legierungen oder aber der Überprüfung ähnlicher Systeme vorbehalten bleiben.

1) Der Vollständigkeit wegen sei noch eine andere Möglichkeit erwähnt, daß nämlich in dem betreffenden Gebiet die feste Lösung einer ferromagnetischen Verbindung $PtCr$ (nach Nemilov) mit Pt vorliegt. Die beschriebenen Erscheinungen können allerdings nur dann auftreten, wenn eine eventuelle Überstruktur sich durch Überdeckung dem röntgenographischen Nachweis entzogen hätte und ferner, wenn diese Phase bei ihrer genauen stöchiometrischen Zusammensetzung bereits zugunsten einer stabileren Phase mit höherem Cr-Gehalt zum Verschwinden gebracht wäre, eine Annahme, die metallphysikalisch wenig wahrscheinlich ist.

Zusammenfassung.

1. Der Konzentrationsbereich, in dem die $PtCr$-Legierungen ferromagnetisch sind, erstreckt sich von 7–20 Gewichtsprozent (22 bis 48,5 Atomprozent) Chrom. Die Curie-Temperatur erreicht dabei auf der Platinseite den absoluten Nullpunkt, während sie bei den chromhaltigeren Legierungen bei hohen Temperaturen (über 900° C) verschwindet. Die Sättigungsmagnetisierung zeigt dagegen bei etwa 10 Gewichtsprozent (30 Atomprozent) Cr mit $4\pi J_\infty$ rund 3000 CGS ein Maximum.

2. Durch mikrographische und röntgenographische Untersuchungen wird gezeigt, daß in dem betreffenden Gebiet eine Überstrukturphase auf der Basis einer Verbindung (wahrscheinlich $PtCr_3$) beginnt, die sich bis zu hohen Chromgehalten erstreckt.

3. Gegenüber den bisher bekannten Fällen zeigt sich, daß sowohl der reine Mischkristall, d. h. die regellose Verteilung der Atome als auch die vollständige Ordnung nur paramagnetisch sind, so daß der Ferromagnetismus lediglich auf ein Übergangsgebiet beschränkt ist.

4. Verschiedene Erklärungsmöglichkeiten werden diskutiert, doch läßt sich keine einheitliche Entscheidung treffen.

(Eingegangen 17. Januar 1935.)

Dielektrische Sättigung und Behinderung der freien Rotation in Flüssigkeiten.

Von P. Debye.

Versuche von Malsch[1]) haben gezeigt, daß in denjenigen Flüssigkeiten, die man gewöhnlich als assoziiert bezeichnet (Wasser, Alkohole) die Verminderung der Dielektrizitätskonstante in starken Feldern sehr viel kleiner ausfällt, als man nach einer einfachen für freidrehbare Dipole entwickelten Theorie erwarten sollte. Dagegen lieferten Versuche von Herweg[2]), sowie von Kautzsch[3]) eine Bestätigung der einfachen Theorie für Äthyläther, dessen Moleküle auch auf Grund aller sonstigen Erfahrungen in der Flüssigkeit noch als nahezu frei drehbar angesehen werden können. Es war interessant zu versuchen, ob der einfache Ansatz über den neulich berichtet wurde[4]) und der von einer Analogie zwischen Flüssigkeiten und festen Kristallen ausgeht, eine quantitative Erklärung der sehr großen Differenzen zwischen Theorie und Erfahrung liefert.

Man nehme, wie in der ersten Mitteilung an, daß jeweilig eine potentielle Verdrehungsenergie existiert, welche bei einer Verdrehung des Moleküls um den Winkel ϑ aus seiner momentanen Gleichgewichtslage durch den Ansatz

$$-E\cos\vartheta \tag{1}$$

dargestellt wird.

In der früheren Mitteilung wurde berichtet, daß in einem (kleinen) inneren Felde von der Stärke F unter diesen Umständen in Richtung von F durch Orientierung ein mittleres Moment $\overline{m}$ auftritt, dessen Verhältnis zum permanenten Dipolmoment μ durch die Beziehung

$$\frac{\overline{m}}{\mu} = \frac{\mu F}{3kT}\,R(y) \tag{2}$$

dargestellt wird. (k = Boltzmannsche Konstante, T = absolute Temperatur.) Die gegenseitige Bindung der Moleküle bedingt also das Auftreten eines Reduktionsfaktors $R(y)$, der Funktion von $y = E/kT$ ist und der sich zu

$$R(y) = 1 - L^2(y) \tag{3}$$

berechnet, wobei L die Langevinsche Funktion

$$L(y) = \operatorname{Ctg} y - \frac{1}{y} \tag{3'}$$

ist.

Berechnet man nun, welches mittlere Moment $\overline{m}$ in einem Felde F auftritt, das groß genug ist, um Sättigungserscheinungen herbeizuführen, so findet man

$$\frac{\overline{m}}{\mu} = \frac{\mu F}{3kT}\,R(y) - \frac{1}{45}\left(\frac{\mu F}{kT}\right)^3 R^*(y). \tag{4}$$

Neben dem früheren Reduktionsfaktor $R(y)$ tritt also ein weiterer Reduktionsfaktor $R^*(y)$ auf, der sich zu

$$R^*(y) = 3\left[(1 - 4L^2 + 3L^4) + 4\,\frac{L}{y}\,(2L^2 - 1) + 6\,\frac{L^2}{y^2}\right] \tag{5}$$

berechnen läßt. Für kleine Werte von $y = E/kT$ ist $R = 1$, und $R^* = 1$ und man erhält meine alte Formel für frei drehbare Dipole, auf welcher die Berechnung des Sättigungseffektes bisher beruhte.

Als Beispiel wollen wir Wasser herausgreifen, bei dem die Besonderheiten, welche durch die Behinderung der freien Rotation bedingt werden, stark hervortreten.

In der früheren Mitteilung verglich ich die in der Flüssigkeit auftretende Orientierungspolarisation mit derjenigen, welche aus (1) für $R = 1$, also für frei drehbare Moleküle folgt, wenn für μ der Wert eingesetzt wird, der aus Messungen an Wasserdampf folgt. Damals wurde gefunden, daß in der Flüssigkeit die Orientierungspolarisation tatsächlich fünfmal kleiner ist, als nach der Rechnung. Es ist also $R = \frac{1}{5}$ und da für große Werte von y, der Reduktionsfaktor die Entwicklung

$$R = \frac{2}{y} + \cdots$$

zuläßt, folgt

$$y = \frac{E}{kT} = 10.$$

Bei der Beobachtung der Sättigungserscheinungen findet Malsch, daß die relative Änderung der Dielektrizitätskonstante ε von Wasser in einem Felde von 100000 Volt/cm den Betrag

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = -1{,}1\cdot 10^{-3}$$

erreicht.

1) J. Malsch, Physik. Zeitschr. **30**, 837, 1929; H. Gundermann, Ann. d. Phys. **6**, 545, 1930.
2) J. Herweg, Zeitschr. f. Phys. **3**, 36, 1920; J. Herweg und W. Pötzsch, Zeitschr. f. Phys. **8**, 1, 1921.
3) F. Kautzsch, Physik. Zeitschr. **29**, 105, 1928.
4) P. Debye, Physik. Zeitschr. **36**, 100, 1935.

Berechnet man anderseits diese Änderung, indem man auf der Beziehung (4) aufbaut, so erhält man, wenn n Moleküle im Kubikzentimeter enthalten sind und die äußere Feldstärke $\mathfrak{E}$ in elektrostatischen Einheiten gemessen wird

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = -\frac{4\pi}{15} n \frac{\mu^4}{k^3T^3} \frac{1}{\varepsilon}\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^4 R^*(y)\mathfrak{E}^2. \quad (6)$$

Dabei ist dann nur auf die Dipolsättigung geachtet und die Korrekturen, welche vom Kerreffekt und von der Elektrostriktion herrühren, sind außer acht gelassen worden. Für frei drehbare Moleküle ist $R^* = 1$ und man berechnet (mit $\mu = 1{,}84 \cdot 10^{-18}$ und $\varepsilon = 80$) für Wasser in einem Felde von 100000 Volt/cm

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = -3{,}87.$$

Die Rechnung mit frei drehbaren Molekülen würde also einen Effekt liefern, der 3500 mal größer wäre als der beobachtete. Nun aber hat die Bindung nach der neuen theoretischen Formel einen sehr großen Einfluß. Es gilt nämlich für einigermaßen beträchtliche Werte von y für $R^*(y)$ die Entwicklung

$$R^*(y) = \frac{3}{y^4} + \cdots \quad (7)$$

Hiernach braucht man also, um Übereinstimmung mit dem Experiment zu erreichen, den Wert

$$y = \frac{E}{kT} = (10500)^{1/4} = 10,$$

und das ist derselbe Wert für die Bindungsenergie E, wie aus dem dielektrischen Verhalten für kleine Feldstärken abgeleitet wurde.

Aus der Tatsache, daß die gleiche Voraussetzung für die Bindung folgerichtig für die Orientierungspolarisation den Reduktionsfaktor $R = \frac{2}{y} = \frac{1}{5}$ und gleichzeitig für den Sättigungseffekt den unerwartet kleinen, aber vom Experiment geforderten Reduktionsfaktor $R^* = \frac{3}{y^4} = 3 \cdot 10^{-4}$ ergibt, muß man wohl schließen, daß das zugrunde gelegte Bild eine gute Annäherung an die Wirklichkeit darstellt.

Zur Zeit Lüttich, Chaire Francqui.

(Eingegangen 18. Februar 1935.)

Der physikalisch-chemische Zusammenhang und das Zustandekommen von osmotischem Druck und Dampfdruckerniedrigung [1]).

Von Karl Fredenhagen.

A. Definitionen und der physikalisch-chemische Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Dampfdruckerniedrigung.

Wenn man in den Lehrbüchern der physikalischen Chemie und der Physik die Abschnitte miteinander vergleicht, welche den osmotischen Druck und die mit ihm zusammenhängenden Erscheinungen behandeln, so findet man vielfach und keineswegs unwesentlich verschiedene Darstellungen. Hierbei ist besonders auffallend, daß der osmotische Druck selbst in verschiedener Weise definiert wird. Um bei den weiteren Darlegungen Mißverständnisse zu vermeiden, ist es daher notwendig, einige kurze Definitionen zu geben.

1. Wenn man eine Lösung, welche sich in einer mit einer halbdurchlässigen Membran verschlossenen Pfefferschen Zelle befindet, in das reine Lösungsmittel taucht, so wandern Lösungsmittelmoleküle in die Zelle hinein. Die auf die Flächeneinheit bezogene treibende Kraft, unter deren Einfluß dieses Hineinwandern des Lösungsmittels erfolgt, wollen wir im folgenden in Übereinstimmung mit der historischen Entwicklung als osmotischen Druck bezeichnen. Infolge dieses Hineinströmens des Lösungsmittels in die Lösung bildet sich in der Pfefferschen Zelle ein Gegendruck aus, der in bekannter Weise manometrisch oder hydrostatisch gemessen werden kann. Das Hineinströmen des Lösungsmittels dauert so lange, bis der entstandene Gegendruck dem treibenden osmotischen Druck das Gleichgewicht hält. Osmotischer Druck und manometrisch gemessener Gegendruck haben alsdann gleiche Größe, so daß die Messung des Gegendrucks ein Mittel zur Bestimmung des osmotischen Druckes ist. Trotzdem aber sind diese beiden Drucke, was vielfach übersehen wird, keineswegs miteinander identisch, sondern haben wie ganz allgemein Druck und Gegendruck entgegengesetztes Vorzeichen. Wenn man die Pfeffersche Zelle aus dem Lösungsmittel herausnimmt, so treten als Folge des Gegendruckes Lösungsmittelmoleküle aus der Zelle aus, und der Gegendruck verschwindet. Wir werden daher im folgenden zwischen dem treibenden osmotischen Druck und dem sich hierdurch ausbildenden osmotischen Gegendruck unterscheiden.

2. Van't Hoff hat auf Grund der Pfefferschen Messungen gezeigt, daß der in dieser Weise

1) Siehe auch K. Fredenhagen, Zeitschr. f. Phys. **87**, 62, 1933 und **88**, 806, 1934.

definierte osmotische Druck die gleiche Größe hat, welche der gelöste Stoff haben würde, wenn er das von der Lösung eingenommene Volumen als ideales Gas erfüllen würde. Diese grundlegende Erkenntnis läßt erwarten, daß zwischen dem Verhalten des gelösten Stoffes und dem osmotischen Druck nahe Zusammenhänge vorhanden sind. Aber sie sagt an sich noch nichts darüber aus, welcher Art diese Zusammenhänge sind.

3. Aus der Gültigkeit des Verteilungssatzes folgt, daß man den gelösten Stoffen in gleicher Weise wie Gasen einen thermischen Druck zuschreiben kann. Zu demselben Ergebnis ist Einstein durch Anwendung des Gleichverteilungssatzes der kinetischen Energie gelangt[1]. Die Tatsache, daß dieser thermische Druck gelöster Stoffe, wie schon in 2 dargelegt, die gleiche Größe hat wie der in 1 definierte osmotische Druck, hat dazu geführt, daß von verschiedenen Autoren der thermische Druck mit dem osmotischen Druck identifiziert wird[2]. Wir wollen daher im folgenden Abschnitt untersuchen, ob eine solche Identifizierung berechtigt ist oder nicht.

4. Wenn wir eine Lösung in einer Pfefferschen Zelle haben, so besteht innerhalb dieser Lösung der thermische Druck des gelösten Stoffes. Dieser Druck ist aber nicht manometrisch meßbar, und auf die Wandungen der Pfefferschen Zelle wird außer dem Dampfdruck der Lösung nur der Druck der auf ihnen lastenden Flüssigkeitssäule ausgeübt. Sobald wir aber die Pfeffersche Zelle in das Lösungsmittel hineintauchen, bildet sich in ihr infolge der Osmose der manometrisch meßbare osmotische Gegendruck aus. Nehmen wir die Pfeffersche Zelle wieder aus der Lösung heraus, so verschwindet mit dem Fehlen des osmotischen Druckes auch der Gegendruck, während der thermische Druck bestehen bleibt. Dieser Versuch läßt sich in der Weise durchführen, daß das Volumen der Lösung und damit der thermische Druck des gelösten Stoffes ungeändert bleibt, ob sich nun infolge des Hineindringens von Flüssigkeitsmolekülen auf die Wandungen der Pfefferschen Zelle oder einem Manometer ein dem osmotischen Druck entsprechender Gegendruck ausbildet oder wieder verschwindet. Osmotischer Druck und thermischer Druck sind also keineswegs identisch, und die zu lösende Aufgabe besteht darin, zu erklären, in welcher Weise diese beiden Drucke, welche stets die gleiche Größe haben, physikalisch miteinander verbunden sind.

5. Osmotischer Druck und Dampfdruckerniedrigung. Die Erfahrung zeigt, daß eine Lösung in allen Fällen, in denen ein osmotischer Druck auftritt, einen geringeren Dampfdruck hat als das reine Lösungsmittel. Van't Hoff hat auf Grund thermodynamischer Überlegungen gezeigt, daß man zu demselben Gleichgewichtszustand gelangen muß, wenn man das Gleichgewicht zwischen Lösungsmittel und Lösung auf dem Wege der Osmose oder auf dem der isothermen Destillation herstellt. Hieraus folgt, daß osmotischer Druck und Dampfdruckerniedrigung fest miteinander verbunden sind, so daß man beide Größen mit Hilfe thermodynamischer Überlegungen auseinander berechnen kann. Die Erkenntnis dieses festen Zusammenhanges zwischen osmotischem Druck und Dampfdruckerniedrigung gibt aber noch keine Erklärung über den physikalischen Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen. Die nächsten beiden Abschnitte seien daher der Frage gewidmet, was wir über diese Zusammenhänge aussagen können.

6. Es sei zunächst darauf hingewiesen, daß sich in einer Pfefferschen Zelle der osmotische Gegendruck nicht nur herausbildet, wenn wir die Zelle in das flüssige Lösungsmittel tauchen, sondern daß dieser Gegendruck auch dann entsteht, wenn wir die Zelle in einen Raum bringen, der den gesättigten Dampf des reinen Lösungsmittels enthält. Die Entstehung des osmotischen Gegendruckes ist also keineswegs an die Gegenwart des flüssigen Lösungsmittels gebunden. Dieser Versuch zeigt, daß — wie es wohl auch allgemein als selbstverständlich angesehen wird — der osmotische Druck auch auf dem Wege der isothermen Destillation zwischen Lösungsmittel und Lösung entsteht. Und er läßt daher weiter vermuten, daß Dampfdruckerniedrigung und osmotischer Druck ein und dieselbe physikalische Ursache haben.

7. Zu dem gleichen Schluß gelangen wir durch die folgende Überlegung. In dem Raum *1* der Fig. 1 befinde sich das Lösungsmittel, in *2* eine Lösung und in *3* und *4* die gesättigten Dämpfe des reinen Lösungsmittels und der Lösung mit den Dampfdrucken p und p'.

Wir sehen hierbei davon ab, daß in Raum *4* auch noch der Dampf des in der Lösung befindlichen gelösten Stoffes vorhanden sein muß.

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. (5) **17**, 549, 1905.

2) Einstein spricht in seiner erwähnten Arbeit stets von einem osmotischen Druck der gelösten Teilchen, obwohl er einzig und allein den von den gelösten Teilchen innerhalb der Lösung nach den Gesetzen der kinetischen Gastheorie ausgeübten thermischen Druck behandelt und mit keinem Wort auf das Hineinströmen des Lösungsmittels in die osmotische Zelle oder aber auf das Entstehen einer Dampfdruckerniedrigung eingeht. Einstein verwendet also das Wort osmotischer Druck in einer anderen Bedeutung, als es der in 1 gegebenen Definition entspricht, und es entfällt jeder Gegensatz zu den vorstehenden Ausführungen, wenn man beachtet, daß seine Darlegungen trotz der anderen Bezeichnung nur den thermischen Druck der gelösten Teilchen betreffen.

Diese Vernachlässigung ist bei den nachstehenden Berechnungen zulässig, besonders in den Fällen, in denen diese Dampfdrucke sehr klein sind. Das ganze System befinde sich bei der Temperatur T im Temperaturgleichgewicht.

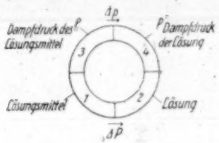


Fig. 1.

Zwischen den Räumen 1 und 3 und den Räumen 2 und 4 herrscht Gleichgewicht. Zwischen den Räumen 3 und 4 und den Räumen 1 und 2 aber bestehen die mit geeigneten Anordnungen manometrisch meßbaren Druckunterschiede Δp bzw. ΔP. Das Druckgefälle geht in beiden Fällen von dem System des reinen Lösungsmittels (Räume 1 und 3) in das System der Lösung (Räume 2 und 4). Über den Druckunterschied Δp zwischen den beiden Dampfphasen braucht nichts Näheres gesagt zu werden. Dieser Druckunterschied kann ohne weiteres mit einem Manometer gemessen werden. ΔP ist der Druckunterschied zwischen den beiden flüssigen Phasen, also identisch mit der Größe, welche wir als den osmotischen Druck definiert haben. Dieser osmotische Druck kann einerseits in der bekannten Weise durch den osmotischen Gegendruck gemessen werden, der sich in der Pfefferschen Zelle ausbildet, andererseits aber — was weniger beachtet wird und worauf wir noch zurückkommen werden — auch dadurch, daß wir die Größe des Unterdruckes bestimmen, unter den wir das Lösungsmittel setzen müssen, damit zwischen ihm und der gegebenen Lösung Gleichgewicht herrscht.

Wir wollen nun die Beziehungen entwickeln, welche zwischen den beiden Druckunterschieden Δp und ΔP bestehen. Wir gehen hierbei mit van't Hoff von der Überlegung aus, daß wir die gleiche Arbeit gewinnen müssen, wenn wir isotherm und reversibel ein Mol des Lösungsmittels aus der Dampfphase des Lösungsmittels in die der Lösung überführen, oder wenn wir die Überführung aus der flüssigen Phase des Lösungsmittels in die der Lösung vornehmen. Die Überführungsarbeit in der Dampfphase ist nach Helmholtz durch den Ausdruck gegeben:

$$A_m = RT \ln \frac{p}{p'}. \qquad (1)$$

Hierin bedeuten p und p' die Dampfdrucke des Lösungsmittels und der Lösung. Für die Überführungsarbeit zwischen den flüssigen Phasen können wir einen entsprechenden Ausdruck zunächst nicht angeben. Wir wissen aber aus der Erfahrung, daß zwischen der Dampfdruckerniedrigung einer Lösung und ihrer molaren Zusammensetzung im normalen Fall, den wir hier zunächst betrachten, das Raoultsche Gesetz besteht:

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{n}{N}. \qquad (2)$$

Aus dieser Beziehung aber folgt:

$$\frac{p}{p'} = \frac{N}{N - n}. \qquad (3)$$

Die Überführungsarbeit in der Dampfphase entspricht somit auch der Formel:

$$A_m = RT \ln \frac{N}{N - n}. \qquad (4)$$

Hiermit haben wir für die Überführungsarbeit zwischen den Dampfphasen einen Ausdruck gewonnen, der in gleicher Weise auch für die Überführung zwischen den flüssigen Phasen gilt, da durch N und n die molaren Zusammensetzungen des reinen Lösungsmittels und der Lösung bestimmt sind.

Es ist nun von Wichtigkeit, sich einmal klarzumachen, was die Gleichung (3) im physikalisch-chemischen Sinne bedeutet. Diese Gleichung besagt zunächst, daß die molare Zusammensetzung der flüssigen Phasen eines reinen Lösungsmittels und einer Lösung bestimmend ist für die Zusammensetzung der zugehörigen Dampfphasen hinsichtlich ihres Gehaltes an freien Lösungsmittelmolekülen. Die sich ergebende Beziehung kann man in folgender Weise formulieren: „In dem gleichen Volumen V_D, in dem sich über dem reinen Lösungsmittel N Mole seines Dampfes befinden, sind über einer Lösung, welche auf N Mole des Lösungsmittels n Mole des gelösten Stoffes enthält, nur $(N-n)$ Mole des Lösungsmitteldampfes vorhanden." Der Druckunterschied zwischen den Dampfphasen des reinen Lösungsmittels und der Lösung entspricht daher der Gleichung:

$$\Delta p = \frac{nRT}{V_D}. \qquad (5)$$

Die Veränderung des Dampfdruckes des Lösungsmittels über einer Lösung ist verursacht durch den gelösten Stoff, und da sich eine Lösung mit ihrem zugehörigen Dampf im Gleichgewicht befindet, so folgt hieraus, daß das Auflösen eines Stoffes auch in der flüssigen Lösung eine entsprechende Verminderung der Anzahl der freien Lösungsmoleküle bewirken muß. Wir gelangen somit auch für die flüssigen Phasen von Lösungsmittel und Lösung hinsichtlich ihres Gehaltes an freien Lösungsmittelmolekülen zu einer ganz

analogen Beziehung wie für die zugehörigen Dampfphasen. In dem gleichen Volumen V_F der flüssigen Phasen, in dem sich in dem reinen Lösungsmittel N Mole des freien Lösungsmittels befinden, sind in einer Lösung, welche auf N Mole des Lösungsmittels n Mole des gelösten Stoffes enthält, nur $(N-n)$ Mole des freien Lösungsmittels vorhanden. Der Druckunterschied ΔP (osmotischer Druck) zwischen dem reinen Lösungsmittel und der Lösung muß daher – wenn in üblicher und im Gebiet der verdünnten Lösungen durchaus zulässiger Weise das Volumen der Lösung gleich dem des reinen Lösungsmittels gesetzt wird – der Gleichung entsprechen

$$\Delta P = \frac{nRT}{V_F}. \qquad (6)$$

Diese Gleichung entspricht dem bekannten Ausdruck für die Größe des osmotischen Druckes einer Lösung. Gegenüber der üblichen Auffassung bestehen hierbei jedoch wesentliche Unterschiede. Der osmotische Druck erscheint nach dieser Gleichung nämlich nicht als ein Überdruck des gelösten Stoffes, sondern als ein Unterdruck des Lösungsmittels in der Lösung. Man sieht, daß beide Auffassungen zu der Errechnung eines Druckes von derselben Größe führen, aber die folgenden Darlegungen zeigen, daß nur die Unterdrucktheorie zu einer Erklärung des Hineinströmens des Lösungsmittels in die Lösung führt, und daß daher auch nur sie das Zustandekommen des osmotischen Druckes zu erklären vermag.

Aus den Gleichungen (5) und (6) folgt weiter die Beziehung:

$$\Delta p : \Delta P = V_F : V_D. \qquad (7)$$

„Der Druckunterschied zwischen den Dampfphasen eines Lösungsmittels und einer Lösung verhält sich zu dem zwischen den flüssigen Phasen, d. h. zu dem osmotischen Druck umgekehrt wie die Molvolumina des dampfförmigen und des flüssigen Zustandes des Lösungsmittels." Dieser Zusammenhang folgt übrigens auch in überaus anschaulicher Weise aus dem van't-Hoff[1])-Arrheniusschen Gedankengang, nach dem bei gleicher Steighöhe des Dampfes über dem Lösungsmittel wie der Lösung in der osmotischen Zelle sowohl die Destillation zwischen den Dampfphasen wie die direkte Osmose zwischen den flüchtigen Phasen kompensiert wird.

Es sei noch hinzugefügt, daß man, was nach dem Vorhergehenden selbstverständlich ist und worauf van't Hoff nachdrücklich hinweist, als Molekülgröße des flüssigen Zustandes stets die des gesättigten Dampfes einzusetzen hat[1]).

Aus diesen Zusammenhängen folgt, daß Δp und ΔP einander durchaus entsprechende Größen sind, und daß sie die auf die Flächeneinheit bezogenen treibenden Kräfte darstellen, mit denen sich die zwischen den Dampf- bzw. flüssigen Phasen von Lösungsmittel und Lösung bestehenden Druckunterschiede auszugleichen bestrebt sind. Um diese Analogie auch äußerlich zum Ausdruck zu bringen, ist es zweckmäßig, entsprechend dem Dampfdruckunterschied zwischen den Dampfphasen von einem osmotischen Druckunterschied zwischen den flüssigen Phasen und entsprechend einer Dampfdruckerniedrigung auch von einer osmotischen Druckerniedrigung zu sprechen. Aus den Darlegungen folgt weiter, daß Dampfdruckerniedrigung und osmotische Druckerniedrigung eine und dieselbe physikalisch-chemische Ursache haben, und daß diese Ursache nur darin bestehen kann, daß durch die gelösten Stoffe die Zahl der in der Lösung vorhandenen freien Lösungsmittelmoleküle eine Verminderung gemäß dem Raoultschen Gesetz erfährt.

Wenn dieser Schluß richtig ist, und wenn wirklich in einer Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel hinsichtlich der in ihr vorhandenen freien Lösungsmittelmoleküle ein Unterdruck vorhanden ist, so müßte man in Umkehrung des Pfefferschen Versuches das Gleichgewicht zwischen Lösungsmittel und Lösung auch dadurch herstellen können, daß man das reine Lösungsmittel unter einen entsprechenden Unterdruck setzt. Zum Beweis, daß die tatsächlichen Beobachtungen diese Folgerung bestätigen, gebe ich in Fig. 2 das Schema einer Versuchsanordnung, welche M. Ullmann zur Bestimmung osmotischer Molekulargewichte verwandt hat[2]).

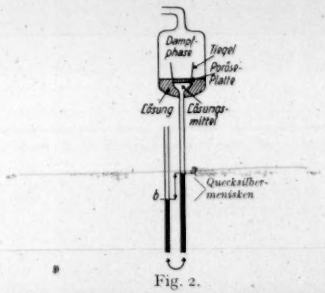


Fig. 2.

1) J. H. van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, Teil II, S. 36, Braunschweig 1899.

1) Siehe auch K. Fredenhagen, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **210**, 210, 1933.

2) M. Ullmann, Zeitschr. f. Elektrochem. **40**, 45, 1934.

Das Lösungsmittel befindet sich in dem mittleren Raum, der nach oben durch eine poröse Platte abgeschlossen ist, an deren Stelle wir auch eine halbdurchlässige Membran setzen können.

Der Druckunterschied $a - b$ zwischen den beiden Schenkeln des Quecksilbermanometers gibt an, unter welchen Unterdruck man das Lösungsmittel setzen muß, damit die isotherme Destillation vom Lösungsmittel zur Lösung zum Stillstand kommt. Dieser Unterdruck entspricht dem zwischen dem Lösungsmittel und der gegebenen Lösung bestehenden osmotischen Druckunterschied, der bei den gewöhnlichen Verfahren als osmotischer Gegendruck gemessen wird, der sich in der Pfefferschen Zelle ausbildet. Es kann also kein Zweifel bestehen, daß in der Lösung hinsichtlich der freien Lösungsmittelmoleküle in der Tat ein Unterdruck gegenüber dem reinen Lösungsmittel vorhanden ist.

Es fragt sich nun noch, in welcher Weise durch den gelösten Stoff die Verringerung der Zahl der in der Volumeneinheit vorhandenen freien Lösungsmittelmoleküle und damit die Dampfdruck- wie die osmotische Druckerniedrigung hervorgerufen werden, welche nach den Grundsätzen der statistischen Mechanik ja nur eine Folge dieser Verringerung sind.

Zum Zwecke der Verwertung in den späteren Abschnitten seien die Ergebnisse dieses Abschnittes noch einmal zusammengefaßt:

1. Der osmotische Druck wird vom Lösungsmittel ausgeübt, welches in die Lösung eindringen will.
2. Ursache des osmotischen Druckunterschiedes zwischen Lösung und Lösungsmittel und der mit ihm verbundenen Dampfdruckerniedrigung ist eine Veränderung, welche das Lösungsmittel durch den gelösten Stoff erfährt.
3. Diese Veränderung kann nur in einer Verringerung der Zahl der in der Volumeneinheit vorhandenen freien Lösungsmittelmoleküle bestehen. Eine Theorie über das Zustandekommen der osmotischen Erscheinungen muß also die Frage beantworten, auf welchem Wege oder durch welche Art von physikalisch-chemischer Wechselwirkung der gelöste Stoff eine Verringerung der Zahl der freien Lösungsmittelmoleküle hervorzurufen vermag.
4. Über die Art dieser Wechselwirkung kann man nach dem Vorhergehenden noch voraussagen, „daß die osmotischen Erscheinungen nur bei solchen Lösungen vorhanden sein können, deren reversible und isotherme Herstellung aus Lösungsmittel und Gelöstem mit einem Gewinne von Arbeit verbunden ist, denn nur bei derartigen Lösungen ist es wiederum möglich, daß man Arbeit gewinnen kann, wenn man sich Lösungsmittel und Lösung in bezug auf die von den Lösungsmittelmolekülen herrührenden Eigenschaften ins Gleichgewicht setzen läßt".

Wir werden sehen, daß diese Folgerungen bei der Aufstellung der Ansichten über das Zustandekommen der osmotischen Erscheinungen durchaus nicht immer berücksichtigt sind.

B. Die Versuche zur Erklärung des Zustandekommens von osmotischem Druck und Dampfdruckerniedrigung.

Wir kommen nunmehr zu der Frage nach den physikalisch-chemischen Ursachen des osmotischen Druckes und der Dampfdruckerniedrigung. Wenn schon die Definitionen, welche für den osmotischen Druck gegeben werden, bei den verschiedenen Autoren stark voneinander abweichen, so ist dies noch viel mehr der Fall bei den Erklärungen über das Zustandekommen des osmotischen Druckes. Wir können hierbei vier verschiedene Arten von Erklärungsversuchen unterscheiden, welche wir der Reihe nach behandeln wollen.

1. Die Gleichsetzung des osmotischen Druckes mit dem von einem Fremdgas in einem Gasgemisch ausgeübten Überdruck (Überdrucktheorie).
2. Das Zustandekommen des osmotischen Druckes durch das Expansionsstreben des gelösten Stoffes.
3. Die kinetischen und
4. die thermodynamischen Erklärungsversuche.

1. Der Gedanke, daß der osmotische Druck identisch sei mit dem Überdruck, den ein gelöstes Gas in einem Gasgemisch ausübt, geht auf van't Hoff zurück. In einer Auseinandersetzung mit Lothar Meyer[1]) denkt sich van't Hoff eine mit Stickstoff gefüllte Zelle, deren Wand für Wasserstoff durchlässig ist, und fährt dann fort[2]):

> „Bringen wir diese Zelle, auf deren Wand der Stickstoff also einen Druck p ausübt, in eine Wasserstoffatmosphäre, so tritt Wasserstoff ein, bis dessen Druck innerhalb und außerhalb der Zelle gleich ist. Es kommt jetzt also der Druck p als Überdruck zur Geltung, und diesen Überdruck, wiewohl er durch Eindringen von Wasserstoff veranlaßt wird, kann man doch mit vollem Recht dem Stickstoff zuschreiben, da der schließlich beiderseits

1) Lothar Meyer, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **5**, 33, 1890.

2) J. H. van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **5**, 174, 1890.

bestehende Wasserstoffdruck derselbe ist. Auch würde es keineswegs eine unrichtige Vorstellung der beschriebenen Sachlage sein, zu behaupten, daß der Wasserstoff als hindurchgehend keinen Überdruck auf die Zellwand ausübt und daher der osmotische Druck ganz vom Stickstoff herrührt, welcher nicht hindurchgehen kann."

Van't Hoff identifiziert hiermit den von dem Stickstoff in dem Gasgemisch ausgeübten Überdruck mit dem osmotischen Druck, und wir haben nachzuprüfen, ob dieser Überdruck tatsächlich dem entspricht; was sowohl von Lothar Meyer wie von van't Hoff selbst als osmotischer Druck definiert wird. Ich lasse deshalb wörtlich die von Lothar Meyer zu Beginn seiner Auseinandersetzung mit van't Hoff gegebene Definition des osmotischen Druckes folgen:

„Als osmotischer Druck wird bekanntlich der Überdruck bezeichnet, welcher in einer Lösung entsteht, wenn diese durch eine halbdurchlässige, d. h. für das Lösungsmittel wohl, nicht aber für den gelösten Stoff durchgängige Wand, von dem reinen Lösungsmittel geschieden wird."[1])

Das Lösungsmittel ist in dem von van't Hoff herangezogenen Fall der Wasserstoff, der gelöste Stoff der Stickstoff. Der vom Stickstoff ausgeübte Überdruck ist aber in diesem Fall vorhanden, ob ich die das Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff enthaltende halbdurchlässige Zelle in eine Wasserstoffatmosphäre hineinbringe oder nicht. Es besteht also keineswegs eine Analogie zu dem „osmotischen Druck", denn dieser entsteht erst dann, wenn ich die Lösung in das reine Lösungsmittel hineinbringe.

Außerdem aber ist festzustellen, daß der auf Grund des Pfefferschen Versuches definierte osmotische Druck zwangsweise mit einer Dampfdruckerniedrigung des als Lösungsmittel dienenden Stoffes verbunden ist. Auch das trifft in dem von van't Hoff herangezogenen Beispiel nicht zu. Sondern die Partialdrucke des Wasserstoffes innerhalb und außerhalb der Zelle sind einander gleich, und der innerhalb der Zelle wird in keiner Weise geändert, wenn in die Zelle selbst Stickstoff hineingebracht wird.

Es ist also nicht zutreffend, daß der von einem Gas in einem Gasgemisch ausgeübte Überdruck mit dem osmotischen Druck identisch ist. Das einzige, was übrig bleibt, ist nur, daß dieser Überdruck die gleiche Größe hat wie der osmotische Druck. Aber die Gleichheit zweier Druckgrößen beweist, wie Lothar Meyer in seiner Erwiderung in Sperrdruck hervorhebt, durchaus nicht die Gleichheit ihres Ursprunges.

Ich glaube, daß man den übergroßen, bleibenden Verdiensten van't Hoffs keinen Abbruch tut, wenn man feststellt, daß ihm hier ein Irrtum unterlaufen ist. Dies um so weniger, als van't Hoff selbst in allen seinen späteren Arbeiten niemals wieder auf diesen Erklärungsversuch zurückgekommen ist. In einer Antwort an Lothar Meyer äußert er ziemlich resigniert:

„Wiederum haben wir die im Grunde zwecklose Frage: ‚Was übt den osmotischen Druck aus?' Wirklich, wie schon betont, ich kümmre mich nur um dessen Größe; da er sich dem Gasdruck gleich gezeigt hat, ist man geneigt, an einen ähnlichen Mechanismus wie bei Gasen beim Zustandekommen zu denken. Wen dies aber auf falsche Wege führt, der lasse den Gedanken an Mechanismus einfach fort."[1])

Auch in seinen Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie (Braunschweig 1899, S. 24), in denen er eine Übersicht über die von ihm vertretenen Ansichten gibt, erwähnt van't Hoff diesen Erklärungsversuch des osmotischen Druckes mit keinem Wort. Er führt vielmehr die Gültigkeit der osmotischen Gesetze aus der Erfahrung ein und betont,

„daß jede Vorstellung, die man sich über den Mechanismus des Entstehens vom osmotischen Druck oder der Wirkung der semipermeablen Membran macht, ohne jeden Einfluß auf die weitere Entwicklung ist. Die Frage also, ob der Druck vom Lösungsmittel oder vom gelösten Körper herrührt, kann außer Spiel bleiben; ebenso diejenige, ob derselbe auf Stoß oder Anziehung begründet ist."

Es besteht kein Zweifel, daß sich van't Hoff anders ausgedrückt haben würde, wenn er das Zustandekommen des osmotischen Druckes als geklärt angesehen hätte.

Ich glaube demnach, daß es nicht berechtigt ist, wenn man sich bei der Erklärung über das Zustandekommen des osmotischen Druckes auf van't Hoff beruft, Man wird vielmehr feststellen müssen, daß man zu der Zeit, in der die Theorie der verdünnten Lösungen begründet wurde, so außerordentlich viel mit der Verknüpfung und Erforschung des durch diese Theorie erschlossenen Tatsachenmaterials zu tun hatte, daß man der Frage nach dem Zustandekommen der osmotischen Erscheinungen

1) Lothar Meyer, l. c.

1) J. H. van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 485, 1898.

kaum Wert beilegte. Hierfür ist das beste Zeugnis das umfangreiche Lehrbuch der allgemeinen Chemie von W. Ostwald[1]). Die Erscheinungen des osmotischen Druckes und der Dampfdrucke von Lösungen werden in Band I auf mehr als 125 Seiten behandelt. Der Frage über das Zustandekommen des osmotischen Druckes und der Dampfdruckerniedrigung aber werden kaum einige Worte gewidmet. Ostwald führt zwar aus, daß sich die Pfeffersche Zelle verhält, als sei in ihrem Innern ein partielles Vakuum für das Lösungsmittel vorhanden, so daß dieses in sie hineinströmt, bis sich in ihr ein Gegendruck ausbildet (S. 661). Aber der Frage, wodurch in der Lösung dieses partielle Vakuum erzeugt wird, werden keine weiteren Betrachtungen gewidmet.

In Teil A Abschnitt 4 habe ich schon auf anderem Wege gezeigt, daß der thermische Druck des gelösten Stoffes nicht mit dem osmotischen Druck identisch ist. Ich möchte im folgenden noch auf zwei weitere Punkte aufmerksam machen, in denen die sog. Überdrucktheorie des osmotischen Druckes unbefriedigend ist. Der erste Punkt ist der, daß sie keine Anhaltspunkte zu irgendeiner physikalischen Erklärung des Zustandekommens der Dampfdruckerniedrigung gibt. Um bei dem von van't Hoff angeführten Beispiel zu bleiben, so ist es klar, daß das Hinzufügen von Stickstoff zu dem als Lösungsmittel dienenden Wasserstoff, vorausgesetzt natürlich, daß keine chemischen Reaktionen erfolgen, in keiner Weise den Druck des Wasserstoffes erniedrigt. Diese Folgerung gilt strenggenommen nur, solange sich Wasserstoff und Stickstoff als ideale Gase verhalten. Aber wenn man, wie es van't Hoff tut, Wechselwirkungen zwischen Stickstoff und Wasserstoff ausschließt, so ist kein Grund vorhanden, warum die Gegenwart von Stickstoff den Druck bzw. Dampfdruck des Wasserstoffes erniedrigen sollte, auch wenn man, wie es van't Hoff tut, sich den Druck des Wasserstoffes so weit erhöht denkt, daß schließlich eine Verflüssigung eintritt. Auch in dem verflüssigten Wasserstoff kann man nach van't Hoff dem gelösten Stickstoff einen Druck zuschreiben, der die gleiche Größe hat wie ein osmotischer Druck. Aber da hierbei keine Dampfdruckerniedrigung des als Lösungsmittel dienenden Wasserstoffes eintritt, so kann man diesen von dem Stickstoff ausgeübten Überdruck nicht als osmotischen Druck bezeichnen.

Der zweite Punkt ist der folgende. Nach der Überdrucktheorie ist der osmotische Druck identisch mit dem thermischen Druck des gelösten Stoffes. Dieser thermische Druck ist aber nur von der Zahl der Teilchen abhängig und bleibt also derselbe, ob und in welchem Betrage die gelösten Teilchen Flüssigkeitsmoleküle anlagern. Da nun aber die Größe des osmotischen Druckes zwangsweise mit einer bestimmten Größe der Dampfdruckerniedrigung verbunden ist, so würde hieraus folgen, daß die Dampfdruckerniedrigung wohl abhängig ist von der Anzahl der gelösten Fremdmoleküle, nicht aber von der Anzahl der übrigbleibenden freien Moleküle des Lösungsmittels selbst. Dies ist natürlich ein physikalisch völlig unmögliches Ergebnis. Es ist vielmehr ganz selbstverständlich, daß der Dampfdruck eines Stoffes abhängig sein muß von der Anzahl der in der Volumeneinheit vorhandenen Moleküle. Man sieht daher, daß in diesem in der Literatur allgemein verbreiteten Gedankengang irgend etwas falsch sein muß, und das ist die Identifizierung von thermischem und osmotischem Druck. Eine Erklärung der osmotischen Erscheinungen ist nur möglich durch die Entwicklung von Vorstellungen, in welcher Weise durch den gelösten Stoff die Dampfdruckerniedrigung und damit auch die osmotische Druckerniedrigung bewirkt wird.

2. Der Versuch, den osmotischen Druck auf das Expansionsbestreben des gelösten Stoffes zurückzuführen.

Im vorstehenden ist dargelegt, daß der von einem gelösten Stoff ausgeübte thermische Druck nicht mit dem osmotischen Druck identisch ist. Es gilt nun die Frage zu erörtern, ob das Expansionsbestreben des gelösten Stoffes den osmotischen Druck und die Dampfdruckerniedrigung hervorrufen kann. In Abschnitt 6 ist gezeigt, daß der osmotische Druck auch dann entsteht, wenn die Pfeffersche Zelle nicht in das reine Lösungsmittel, sondern in den gesättigten Dampf des Lösungsmittels hineingebracht wird. Dieser Versuch sei im folgenden noch etwas genauer besprochen. Wir denken uns die Pfeffersche Zelle zunächst in einen Raum gebracht, der sich mit der Lösung im Gleichgewicht befindet, d. h. in dem sich nicht nur der Dampf des Lösungsmittels im Gleichgewicht mit der Lösung befindet, sondern in dem auch der Dampf des gelösten Stoffes in einer solchen Konzentration vorhanden ist, welche dem Verteilungsgleichgewicht entspricht, so daß also auch der gelöste Stoff kein Expansionsbestreben gegenüber dem Dampfraum hat. Dieser zwischen der Zelle und dem Außenraum hinsichtlich des gelösten Stoffes bestehende Gleichgewichtszustand wird nicht geändert, wenn der Dampfdruck des Lösungsmittels in dem Außenraum bis auf den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels erhöht wird. Diese letztere Veränderung bewirkt aber, daß jetzt sofort innerhalb der Zelle der osmotische Druck entsteht. Hieraus folgt, daß ein etwaiges

1) W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Leipzig 1903.

Expansionsbestreben des gelösten Stoffes nicht die Ursache des osmotischen Druckes sein kann.

Zu der gleichen Folgerung gelangen wir auf folgendem Wege:

In Teil A Abschnitt 7 habe ich auf Versuche hingewiesen, welche zeigen, daß wir zwischen Lösungsmittel und Lösung ein Gleichgewicht auch dadurch herstellen können, daß wir das reine Lösungsmittel unter Unterdruck setzen. Da aber das Expansionsbestreben des gelösten Stoffes in der Lösung in keiner Weise dadurch beeinflußt wird, ob wir das außen befindliche Lösungsmittel unter Druck oder unter Unterdruck setzen, so zeigt auch dieser Versuch, daß das Expansionsbestreben des gelösten Stoffes nicht die Ursache des osmotischen Druckes sein kann. Diese kann vielmehr nur darin liegen, daß durch den gelösten Stoff das Lösungsmittel in der Lösung in irgendeiner Weise eine Veränderung in dem Sinne erfährt, daß sich die Lösung, um mit Ostwald zu sprechen, als ein partielles Vakuum für das Lösungsmittel verhält.

Außerdem möchte ich darauf hinweisen, daß ich schon an anderer Stelle dargelegt habe, daß das Expansionsbestreben eines Stoffes in einem Zweistoffsystem niemals zu einer Dampfdruckerniedrigung des zweiten Stoffes führen kann, da dieses Expansionsbestreben in keiner Weise mit dem Verhalten des als Lösungsmittel dienenden Stoffes verknüpft ist[1]).

Weiter möchte ich noch darauf hinweisen, daß Helmholtz in seinen Vorlesungen „Theorie der Wärme" in ausführlicher Weise gegen die Vorstellung Stellung genommen hat, daß man die osmotischen Erscheinungen auf ein Expansionsbestreben der gelösten Stoffe zurückführen könne[2]). Helmholtz zeigt, daß man aus den Erscheinungen der Dampfdruckerniedrigung auf eine Anziehung zu schließen habe, welche die Lösung auf das Lösungsmittel ausübe, und spricht von einer Kraft, mit der die Lösung das Lösungsmittel anziehe. Er sagt dann:

> „Von dem osmotischen Druck nehmen aber manche Chemiker an, daß er nicht nur eine Fiktion sei, welche die Arbeitswerte richtig berechnen läßt, sondern daß er als tatsächliches Expansionsbestreben das Salz in dem Wasser zu verteilen sucht. Die Annahme eines solchen Expansionsdruckes stimmt aber nicht recht überein mit der Grunderfahrung, daß die Anwesenheit des Salzes in der Flüssigkeit eine Kraft hervorruft, die das Wasser von der Verdampfung zurückhält."

1) K. Fredenhagen, Zeitschr. f. Phys. **88**, 806, 1934.

2) H. v. Helmholtz, „Vorlesungen über die Theorie der Wärme", Leipzig 1903, S. 321—326.

Mit diesen letzteren Worten ist klar ausgesprochen, daß das Problem der osmotischen Erscheinungen darin liegt, eine Antwort auf die Frage zu finden, worin die physikalisch-chemischen Wechselwirkungen liegen, durch welche der gelöste Stoff das Lösungsmittel von der Verdampfung abhält, d. h. wodurch die Dampfdruckerniedrigung bewirkt wird.

Diese Frage aber wird in keiner Weise dadurch beantwortet, daß man dem gelösten Stoff ein Expansionsbestreben zuspricht. Helmholtz spricht daher auch in Übereinstimmung mit den vorstehenden Darlegungen immer nur von einem „fingierten Expansionsbestreben". Und er weist endlich darauf hin, daß man auf diesem Wege nicht zu einer Theorie des Verhaltens der konzentrierteren Lösungen gelangen könne, welche in Wirklichkeit die wichtigeren seien.

3. Die kinetischen Theorien der osmotischen Erscheinungen.

a) A. Eucken[1]) vertritt die Ansicht, daß es möglich sei, den osmotischen Druck und die Dampfdruckerniedrigung durch die Annahme zu erklären, daß die Moleküle des gelösten Stoffes beim Rückprall von der semipermeablen Membran oder der Phasengrenzfläche den Molekülen des Lösungsmittels eine nach innen gerichtete Bewegungskomponente erteilen. M. Planck lehnt diese mechanische Rückstoßtheorie in einem an mich gerichteten Schreiben mit folgender Begründung ab:

> „Insbesondere halte ich die Annahme, daß die Moleküle des gelösten Stoffes beim Rückprall von der halbdurchlässigen Wand den Molekülen des Lösungsmittels eine nach innen gerichtete Bewegungskomponente erteilen und daß dadurch die Moleküle des jenseits der Wand befindlichen reinen Lösungsmittels angeregt werden, durch die Wand hindurch in die Lösung einzudringen, für gänzlich verfehlt und unhaltbar. Man bedenke doch, daß die Moleküle des gelösten Stoffes mit der nämlichen Geschwindigkeit auf die halbdurchlässige Wand zufliegen, wie sie von ihr fortfliegen. Wenn sie also wirklich den Molekülen des Lösungsmittels durch Anstoß eine Bewegung erteilen, so ist diese Bewegung ebensowohl gegen die Wand hin nach außen als von der Wand fort nach innen gerichtet. Es ist überhaupt grundsätzlich unmöglich, aus den Bewegungen der gelösten Moleküle, die doch nach allen Richtungen hin gleichmäßig erfolgen, einseitig gerichtete Stoßwirkungen auf die Moleküle des Lösungsmittels abzuleiten."

1) A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, 4. Auflage, Leipzig 1934.

Ich selbst möchte gegen die Euckensche Ansicht noch folgende Gründe anführen:

1. Die Gültigkeit seiner Annahme würde bedeuten, daß die bloße Anwesenheit eines gelösten Stoffes in einem Lösungsmittel eine Dampfdruckerniedrigung bewirken könnte. Dies aber widerspricht den Grundsätzen der Thermodynamik.
2. Wenn die Euckensche Ansicht richtig wäre, so würde es unmöglich sein, die Partialdrucke der Gase in einem Gasgemisch mit Hilfe von halbdurchlässigen Wänden zu messen. Derjenige Stoff, für den die Wand durchlässig ist, müßte alsdann innerhalb des Gefäßes einen größeren Dampfdruck besitzen als außerhalb, da ja der nicht durch die Wand hindurchgehende Stoff nach Eucken eine Dampfdruckerniedrigung des hindurchgehenden bewirken soll.
3. Wenn die Euckensche Ansicht richtig wäre, so müßten alle gelösten Stoffe, für welche die Übergangswahrscheinlichkeit aus der Lösung in die Gasphase größer ist als die des Lösungsmittels selbst, nicht eine Dampfdruckerniedrigung, sondern eine Dampfdruckerhöhung bewirken. Bei einer Ammoniaklösung in Wasser bei 0° C ist die Übergangswahrscheinlichkeit der Wassermoleküle in die Gasphase 1 : 206000, die des Ammoniaks 1 : 5200. Trotzdem aber geben Ammoniaklösungen die normale Gefrierpunktserniedrigung, d. h. also eine normale Dampfdruckerniedrigung.

Die Euckensche Ansicht führt also in allen Punkten zu ganz unmöglichen Schlußfolgerungen. Nach K. Wohl ist „ihre Fehlerhaftigkeit offenkundig“[1]).

b) K. F. Herzfeld[2]) hat deshalb die mechanische Rückstoßtheorie verlassen und die Dampfdruckerniedrigungen auf das Vorhandensein von anziehenden Kräften zwischen Lösungsmittel und Gelöstem zurückgeführt. Infolge dieser Kräfte verhindern die in der flüssigen Phase vorhandenen Moleküle des Gelösten Moleküle des Lösungsmittels an der Verdampfung[3]). Diese Annahme erklärt auch, daß Dampfdruckerniedrigungen nur in solchen Zweistoffsystemen (Lösungen im Gegensatz zu Gemischen) auftreten können, bei denen anziehende Kräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, d. h. Lösungskräfte vorhanden sind.

c) Diese Herzfeldsche Annahme führt aber noch nicht zu einer Erklärung, warum die Dampfdruckerniedrigungen nach dem Raoultschen Gesetz erfolgen, d. h. warum 1 Mol des Gelösten stets 1 Mol des Lösungsmittels an der Verdampfung verhindert. J. H. Pointing[1]) hat deshalb die weitere Annahme gemacht, zu der auch ich auf anderen Wegen gelangt bin, nämlich, daß die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem in molaren Verhältnissen erfolgen, so daß 1 Mol des Gelösten auch 1 Mol des Lösungsmittels bindet. Da nach den Grundsätzen der statischen Mechanik der Dampfdruck eines Lösungsmittels innerhalb der geringen Veränderungen, um die es sich im Gebiet der verdünnten Lösungen handelt, direkt proportional der Anzahl der in der Volumeneinheit vorhandenen freien Lösungsmittelmoleküle ist und da man weiter im Gebiet der verdünnten Lösungen das Volumen der Lösung gleich dem des Lösungsmittels setzen kann, so folgen aus dieser Annahme direkt die Gesetze der Dampfdruck- und der osmotischen Druckerniedrigung.

4. Die thermodynamischen Erklärungsversuche der osmotischen Erscheinungen.

Hier ist zunächst zu bemerken, daß die in der Literatur vorliegenden thermodynamischen Behandlungen dieser Frage, vor allem die klassische Darstellung in der Planckschen Thermodynamik, vielfach falsch aufgefaßt worden sind. Es ist grundsätzlich unmöglich, auf Grund thermodynamischer Überlegungen einen Beweis zu führen, wie die osmotischen Erscheinungen zustande kommen, und die Planckschen Darlegungen sind keineswegs so aufzufassen, als wollten sie eine derartige Erklärung bringen.

Man kann vielmehr mit Hilfe der Thermodynamik nur die Bedingungen aufstellen, welchen ein Zweistoffsystem genügen muß, damit es bestimmten Gesetzen gehorcht.

a) Die thermodynamischen Bedingungen der Überdrucktheorie des osmotischen Druckes.

In diesem Sinne hat M. Planck in seiner Thermodynamik die Bedingungen formuliert, welchen ein Zweistoffsystem gehorchen muß, damit der gelöste Stoff in der Lösung einen Druck ausübt, welcher dieselbe Größe hat, die er besitzen würde, wenn er den gleichen Raum als ideales Gas erfüllen würde, dieser Druck ist gegeben durch die Formel:

$$P = \frac{RT}{V}(n_1, n_2, n_3 \cdots)$$

Der Aufstellung dieser Formel fügte M. Planck die Worte hinzu: „Dies ist die bekannte van't Hoffsche Beziehung, die (nach van't Hoff)

1) Kurt Wohl, Zeitschr. f. Phys. **88**, 800, 820, 1934.

2) K. F. Herzfeld, Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, 2. Auflage, Bd. 3, 2. Hälfte, S. 304, 1925.

3) Näheres zu diesem ganzen Abschnitt siehe K. Fredenhagen, Zeitschr. f. Phys. **88**, 806, 1934.

1) J. H. Pointing, Phil. Mag. (5) **42**, 289, 1896.

identisch ist mit der Zustandsgleichung einer Mischung idealer Gase mit den Molzahlen n_1, n_2, n_3 [1]).

Der auf diesem Weg errechnete Druck hat nun zwar die gleiche Größe, ist aber, wie wir gesehen haben, keineswegs identisch mit dem durch den Pfefferschen Versuch definierten osmotischen Druck. Von hier aus gelangt man daher auch nicht zu einer Erklärung für das Hineinströmen des Lösungsmittels in die Lösung oder für das Zustandekommen einer Dampfdruckerniedrigung. Planck gibt auch keineswegs die thermodynamische Ableitung einer Dampfdruckerniedrigung, sondern setzt diese ohne weitere Begründung gleich dem sich aus der von ihm als richtig angenommenen van't Hoffschen Überdrucktheorie ergebenden Ausdruck:

$$\frac{p-p'}{p} = \frac{N+n}{n}.$$

Ich möchte noch darauf hinweisen, daß Planck selbst den nach der van't Hoffschen Überdrucktheorie definierten osmotischen Druck unter die Gedankenbrücken und anschaulichen Hilfsbegriffe rechnet, deren man in der heutigen Fassung der Gesetze der osmotischen Erscheinungen nicht mehr bedarf [2]).

b) Die thermodynamischen Bedingungen der Unterdrucktheorie der osmotischen Erscheinungen.

Zum Schluß von Abschnitt 7 Teil A dieser Arbeit habe ich die Anforderungen zusammengestellt, denen eine Erklärung der osmotischen Erscheinungen genügen muß. All diesen Anforderungen wird die Annahme gerecht, daß die normalen osmotischen Drucke und Dampfdruckerniedrigungen nur dann eintreten, wenn 1 Mol des Gelösten 1 Mol des Lösungsmittels bindet. Wir haben gesehen, daß diese Annahme für eine kinetische Erklärung der osmotischen Erscheinungen ausreicht, und wir wollen jetzt prüfen, ob die Annahme auch ausreichend ist, um die thermodynamischen Bedingungen für die Gültigkeit der normalen osmotischen Gesetze bei einem Zweistoffsystem zu liefern.

Wenn Lösungsmittel und Gelöstes gegeneinander indifferent sind, also beim Fehlen der Lösungskräfte, bleiben die N Mole des Lösungsmittels neben den n Molen des Gelösten frei bestehen. Ein solches Zweistoffsystem wollen wir ein Gemisch nennen im Gegensatz zu einer Lösung, bei der physikalisch-chemische Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten des Zweistoffsystems vorhanden sind. Es ist selbstverständlich, daß durch derartige Wechselwirkungen die Eigenschaften sowohl vom Lösungsmittel wie vom Gelösten beeinflußt werden. Hinsichtlich beider Stoffe müssen die Wechselwirkungen so wirken, daß die Konzentrationen der freien unbeeinflußten Moleküle kleiner werden, als sie unter sonst gleichen Bedingungen ohne die Anwesenheit des zweiten Stoffes sein würden. Welche Konzentrationserniedrigungen hierbei auftreten, hängt von der Art und der Größe der Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem ab, über die wir nichts voraussagen können.

Wir wollen einmal annehmen, daß die Wechselwirkungen so verlaufen, daß 1 Mol des Lösungsmittels 1 Mol des Gelösten bindet. Alsdann werden in der Lösung nicht mehr N Mole des freien Lösungsmittels A, sondern nur $N-n$ Mole vorhanden sein, und der gelöste Stoff B wird sich in der Lösung nicht als n freie B-Moleküle, sondern als n Moleküle eines monomolekularen Bindungskomplexes zwischen A und B befinden, den wir durch das Symbol $\{AB\}$ kennzeichnen wollen. Über die Art der Bindung zwischen A und B brauchen wir weiter keine Annahme zu machen als die, daß in diesen Bindungskomplexen die Moleküle der beiden Stoffe so fest gebunden sind, daß sie für die Dampfdrucke der beiden Komponenten keine Beiträge liefern. Wenn wir ein derartiges Zweistoffsystem mittels eines Planckschen Idealprozesses, d. h. unter Erhaltung der in der Lösung vorhandenen Molekelarten und Molekelzahlen in eine ideale Gasphase überführen, so haben wir in dieser Gasphase nur $(N-n)$ Lösungsmittelmoleküle. Gegenüber dem in gleicher Weise in eine ideale Gasphase übergeführten reinen Lösungsmittel besteht also hinsichtlich des von den Lösungsmittelmolekülen ausgeübten Druckes ein Druckunterschied, der der Verminderung der Molekelzahlen von N auf $(N-n)$ entspricht und demnach die Größe hat

$$\Delta p = \frac{RT}{V} n,$$

worin V das Volumen der Lösung ist, das wir im Gebiet der verdünnten Lösungen gleich dem des Lösungsmittels setzen können.

Hiermit aber ist allen Anforderungen Genüge geleistet, welche wir vorhin für eine Erklärung der osmotischen Erscheinungen aufgestellt haben. Der osmotische Druck wird vom reinen Lösungsmittel ausgeübt, welches in die Lösung eindringen will, in der es durch Wechselwirkung mit dem gelösten Stoff eine Konzentrationsverminderung erfahren hat, und zwar mit einem Druck, der dem in der Pfefferschen Zelle

1) M. Planck, Thermodynamik, 9. Auflage, Berlin und Leipzig 1930, S. 254.
2) M. Planck, Wege zur physikalischen Erkenntnis, Leipzig 1933, S. 155/156.

experimentell gemessenen Druck entspricht und der auch die gleiche Größe hat wie der thermische Druck, den n Moleküle eines Stoffes in dem gleichen Volumen ausüben würden.

Wir sehen aber auch, daß von diesem sog. normalen Verhalten Abweichungen auftreten müssen:

1. Wenn die Bindungskräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem so klein sind, daß nicht jedes Molekül des gelösten Stoffes tatsächlich auch ein Molekül des Lösungsmittels bindet, also bei kleinen Lösungskräften;
2. wenn die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem in anderen als einfach molaren Verhältnissen erfolgen;
3. wenn der Dampfdruck des Lösungsmittels, wie es bei größeren Konzentrationen des gelösten Stoffes eintreten muß, nicht mehr der Anzahl der in der Volumeneinheit vorhandenen freien Lösungsmittelmoleküle proportional ist.

Wir wollen uns hier zunächst nur mit der ersten der hier aufgezählten Abweichungsursachen beschäftigen und untersuchen, welchen Betrag die Lösungskräfte nicht unterschreiten dürfen, damit die Abweichungen vom normalen Verhalten den Betrag von 1 Proz. nicht überschreiten. Wenn wir von dem Einfluß der Raumerfüllung der Moleküle des flüssigen Lösungsmittels absehen, so würde bei der Verteilungszahl 1 des gelösten Stoffes zwischen Flüssigkeits- und Gasphase der Fall vorliegen, in dem in der Flüssigkeitsphase zwischen Lösungsmittel und Gelöstem keine Wechselwirkungen vorliegen, und in dem demnach auch keine Dampfdruckerniedrigungen auftreten. Bei der Verteilungszahl 100 würden 99 Proz. der Moleküle des gelösten Stoffes eine entsprechende Anzahl von Molekülen des Lösungsmittels binden und eine entsprechende Dampfdruckerniedrigung hervorrufen, die also um 1 Proz. kleiner wäre, als wenn, wie bei Berechnung des Normalwertes angenommen, die gelösten Moleküle vollständig gebunden wären. Bei größeren Verteilungszahlen — wie sie in der überwiegenden Mehrzahl der untersuchten Lösungen vorliegen — werden die auftretenden Abweichungen kleiner werden und bei der Verteilungszahl 1000 schon etwa die Grenze der erreichbaren Meßgenauigkeit erreichen. Was dies bedeutet, wird klar, wenn man bedenkt, daß die Verteilungszahl des Ammoniaks gegenüber Wasser bei 0° C den Wert 5200 besitzt. Ammoniaklösungen in Wasser sollten hiernach normale Gefrierpunktserniedrigungen ergeben, wie es auch tatsächlich der Fall ist.

Größere Abweichungen können hiernach erst bei Verteilungszahlen auftreten, welche merklich kleiner als 100 sind. Wir wollen deshalb untersuchen, ob wir solche Lösungen kennen. Die Verteilungszahl 100 würde bedeuten, daß über einer normalen Lösung der Dampfdruck des Gelösten in der Gasphase 0,224 Atm. beträgt. Um derartige Lösungen herzustellen, müßte also der Dampfdruck des reinen gelösten Stoffes bei der gegebenen Temperatur mindestens 0,224 Atm. betragen. Abweichungen von 10 Proz. wären sogar erst bei einem entsprechenden Dampfdruck von 2,24 Atm. zu erwarten. Man sieht, daß derartige Fälle nur im Bereich der Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten zu realisieren sein werden, und daß man bequeme Beispiele nur in dem Gebiet der Lösungen von Gasen in Gasen finden kann. Daß bei Gemischen idealer Gase die Lösungskräfte Null sind und deshalb die Hinzufügung eines Gases zu einem Lösungsgase keine Druckerniedrigung eintritt, ist schon vorhin dargelegt worden. Sind aber die Gase gegeneinander nicht indifferent, so treten auch bei Gasen Druckerniedrigungen auf, deren Betrag von der Größe und der Art der zwischen den beiden vermischten Gasen vorhandenen Wechselwirkungen abhängt. Beispiele hierfür liegen in der Literatur mehrfach vor.

Kritische Zusammenfassung.

Wenn somit auch kein Zweifel bestehen kann, daß die gemachten Annahmen die osmotischen Erscheinungen in ihrer Gesamtheit richtig wiedergeben, so treten doch noch die beiden folgenden Fragen auf:

1. Ob die Annahme der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem in molekularen Verhältnissen die einzig mögliche Erklärung ist.
2. Ob sich ein Nachweis führen läßt, daß diese Vorgänge auch tatsächlich erfolgen.

Was die erste Frage anbetrifft, so denken wir uns zunächst ein Gas A als Lösungsmittel und ein Gas B als gelösten Stoff. Die Anzahl der vorhandenen Moleküle des Lösungsgases sei N, die des gelösten Gases n. Es sei $N \gg n$. Wenn nunmehr die Forderung gestellt wird, daß die Hinzufügung von n Molen des gelösten Gases B zu den N Molen des Lösungsgases A die Anzahl der freien Moleküle desselben von N auf $N - n$ erniedrigen soll, so gibt es hierfür nur die einzige Möglichkeit, daß jedes Molekül des gelösten Stoffes 1 Mol des Lösungsmittels bindet. Wenn wir den anfangs vorhandenen Partialdruck des Lösungsgases mit p bezeichnen, so wird hierdurch eine Druckerniedrigung Δp gemäß dem Raoultschen Gesetz bewirkt:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n}{N}.$$

Wir können dies auch so ausdrücken, daß in dem Gasgemisch durch Hinzufügen des gelösten Gases B hinsichtlich des Lösungsgases A ein Unterdruck Δp entsteht, dessen Größe der Formel entspricht:

$$\Delta p = \frac{RT}{V} n,$$

worin V das Volumen bedeutet, in dem das Lösungsgas eingeschlossen war.

Wenn wir uns das Gasgemisch in einer halbdurchlässigen Zelle denken, welche für das Lösungsgas durchlässig ist, und diese Zelle in einen Raum hineinbringen, in dem sich das reine Lösungsgas in seinem ursprünglichen Zustande, also mit dem Druck p befindet, so will das außen befindliche Lösungsgas in die Zelle hineindringen, wobei zwischen Zelle und Außenraum ein Druckunterschied besteht, der der oben angegebenen Formel entspricht. Das gewählte Beispiel gibt also alle Erscheinungen, welche wir vorhin als osmotischen Druck definiert haben, in völlig richtiger Weise wieder.

Es ist nun die Frage, ob sich an diesen Verhältnissen irgend etwas ändert, wenn wir von dem Lösungsgase, wie es auch van't Hoff tut, zu einem flüssigen Lösungsmittel übergehen. Mir ist kein Grund ersichtlich, aus dem dies der Fall sein sollte; es ist mir weiter nicht gelungen, irgendeinen anderen Weg aufzufinden, der zu den gleichen Ergebnissen führen würde. Ich glaube demnach, daß man geradezu genötigt und berechtigt ist, aus der Tatsache der Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes die Folgerung zu ziehen, daß die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem tatsächlich in molekularen Verhältnissen erfolgen.

Es erhebt sich aber die weitere Frage, ob wir einen unabhängigen Nachweis erbringen können, daß in einer Lösung, für welche die osmotischen Gesetze gelten, tatsächlich auch die Lösungskomplexe $\{AB\}$ vorhanden sind. Hier muß ohne weiteres festgestellt werden, daß wir hierzu bis heute nicht in der Lage sind, wobei freilich auch erwähnt werden kann, daß die Frage, in welchem Zustand sich die gelösten Stoffe in den Lösungen befinden, bisher nur selten Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen ist. Die neuerdings in Angriff genommenen Untersuchungen über das Verhalten von gelösten Dipolen sind vielleicht geeignet, über diese Fragen Aufschluß zu geben[1]). Wenn wir aber weiter auch von der andern Seite aus fragen, ob irgendeine der bekannten Tatsachen gegen das Vorhandensein derartiger Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem sprächen, so müssen wir diese Frage ebenfalls verneinen.

Wenn somit die Sachlage so ist, daß wir die vorgeschlagene Erklärung der osmotischen Erscheinungen zwar als eine mögliche und ausreichende, aber als eine noch nicht völlig bewiesene ansehen müssen, so wird die Sachlage eine andere, wenn wir die Fälle betrachten, in denen Abweichungen von den osmotischen Gesetzen vorliegen. Zunächst ist — was vielleicht auch manche physikalischen Chemiker überraschen dürfte — festzustellen, daß die Mehrzahl aller bisher durchgeführten osmotischen Untersuchungen Abweichungen von den normalen osmotischen Gesetzen ergeben[1]). Und zwar liegen diese Abweichungen in der Richtung, daß sich die gelösten Stoffe als assoziiert erweisen. Nach der bisherigen Auffassung könnte dieses Ergebnis nur dadurch erklärt werden, daß die gelösten Stoffe in den betreffenden Lösungen tatsächlich assoziierte Moleküle bildeten. Diese Erklärung wurde aber schon lange gerade von allen den Autoren, denen die Mehrzahl der vorliegenden Untersuchungen zu verdanken sind, als unhaltbar abgelehnt[2]). Nach der von uns gegebenen Erklärung der osmotischen Erscheinungen können aber die auf osmotischen Wegen gefundenen assoziierten Zustände der gelösten Stoffe auch dadurch zustandekommen, daß ein Molekül des Lösungsmittels nicht ein, sondern mehrere Moleküle des gelösten Stoffes anlagert. Die Frage, ob sich in einem Lösungsmittel einfache oder assoziierte Moleküle bilden, würde also auf die Frage zurückgehen, ob das Lösungsmittel imstande ist, ein oder mehrere Moleküle des Gelösten anzulagern. Wir können nun nach dem chemischen Verhalten der als Lösungsmittel dienenden Stoffe Schlüsse ziehen, ob sie imstande sind, nur eine oder auch mehrere Lösungsaffinitäten zu betätigen. Wir werden z. B. dem Wasser, den einwertigen Alkoholen, den Äthern, der Flußsäure sowie auch den organischen Säuren nur eine Anlagerungsaffinität zuschreiben, dem Diäthylendioxyd 2, dem Chloroform 3, dem Tetrachlorkohlenstoff 4 und dem Benzol und dem Cyclohexan 6. Hiermit ist nun nicht gesagt, daß sich alle diese Anlagerungsaffinitäten auch bei der Auflösung der verschiedenen Stoffe betätigen müßten, wohl aber, daß sich nicht mehr Anlagerungsaffinitäten betätigen können als vorhanden sind. Dies aber besagt, daß in den Lösungsmitteln mit nur 1 Anlagerungsaffinität nur einfache Molekulargewichte auftreten können, in denen mit 2 Anlagerungsaffinitäten

1) Siehe z. B. P. Debye, Physik. Zeitschr. **35**, 101, 1934; H. Müller, Physik. Zeitschr. **34**, 689, 1933, und **35**, 346, 1934.

1) W. E. S. Turner, Molecular Association, London 1915.

2) Siehe K. Fredenhagen, Zeitschr. f. Phys. **88**, 806, 1934.

höchstens Doppelmoleküle usw., und schließlich sollten hiernach in Benzol und Cyclohexan sogar Assoziationsfaktoren bis zu dem Werte 6 möglich sein. Von diesen chemischen Gesichtspunkten aus sollten wir weiter erwarten, daß die möglichen höheren Assoziationsfaktoren um so leichter auftreten, je aktiver sich einerseits die anlagernden Gruppen des Lösungsmittels und andererseits die anzulagernden des gelösten Stoffes zu betätigen vermögen.

Eine Durchsicht des gesamten vorliegenden Materials über osmotische Molekulargewichtsbestimmungen ergab eine völlige Bestätigung dieser Schlüsse und ebenso führten eine Reihe von Messungen, die zur Prüfung besonderer Folgerungen ausgeführt wurden, und über die in besonderen Arbeiten berichtet werden wird, stets zu vollen Bestätigungen.

Einige der wesentlichen Ergebnisse seien kurz angeführt. In den angeführten Gruppen der Lösungsmittel mit nur einer Lösungsaffinität treten ausnahmslos nur einfache Molekulargewichte auf. Einige in der Literatur vorliegende abweichende Ergebnisse, wie z. B., daß *HCl* in Essigsäure Doppelmoleküle bildet, erwiesen sich bei Nachprüfung als fehlerhaft. In Diäthylendioxyd zeigen sich Wasser und die Alkohole assoziiert, und zwar zeigt Wasser als der Stoff mit der reaktionsfähigeren Hydroxylgruppe den höheren Assoziationsfaktor. In Benzol ergeben die Alkohole Assoziationsfaktoren, welche bei Methylalkohol Werte erreichen, welche größer als 5 sind, und zeigen einerseits die niederen Alkohole größere Assoziationsfaktoren als die höheren. In Zyklohexan liegen die Verhältnisse ähnlich, nur daß hier die höheren Assoziationsfaktoren schon bei erheblich kleineren Konzentrationen auftreten als in Benzol. Diese Ergebnisse werden wir so zu deuten haben, daß einerseits die Hydroxylgruppen der niederen Alkohole reaktionsfähiger sind als die der höheren, und daß andererseits die Anlagerungszentren des Zyklohexans aktiver sind als die des Benzols. Das Ergebnis, daß sich die Alkohole in Benzol und Zyklohexan als stark assoziiert erweisen, ist überdies unabhängig von den Versuchstemperaturen, so daß kryoskopische und ebullioskopische Messungen zu gleichartigen hohen Assoziationsfaktoren führen. Im Gegensatz hierzu geben die Alkohole in den Lösungsmitteln mit nur einer Anlagerungsaffinität stets nur einfache Molekulargewichte, so auch in frierendem Äther, d. h. bei einer Temperatur von $-117°$ C.

Mir scheint somit, daß sich die Unterdrucktheorie der osmotischen Erscheinungen sowohl vom theoretischen wie von praktischen Gesichtspunkten aus als so brauchbar erweist, daß es zum mindesten zweckmäßig erscheint, sie weiteren Prüfungen zu unterwerfen. Ein Vorteil dieser Theorie liegt zudem darin, daß sie, wie schon angedeutet, eine Reihe von neuen Gesichtspunkten für die Behandlung der konzentrierten Lösungen bietet, und daß sie die Lösungsmittel endlich nicht mehr als leere Räume behandelt, welchen besondere, ihrem Ursprung nach geheimnisvoll bleibende lösende Eigenschaften zukommen, sondern als Stoffe, welche infolge spezifischer chemischer Eigenschaften lösende Kräfte auszuüben vermögen und dadurch entsprechende Veränderungen erleiden.

Als Abschluß seien mir noch folgende Ausführungen gestattet.

Ich habe gezeigt, daß die in der Literatur vorliegenden Definitionen des osmotischen Druckes einander vielfach widersprechen, und daß dies noch mehr der Fall ist bei den Erklärungsversuchen der osmotischen Erscheinungen. Die Theorie der verdünnten Lösungen bietet hiermit ein Beispiel für die in der Geschichte der Wissenschaften häufiger auftretende Entwicklung, welche M. Planck mit folgenden Worten charakterisiert[1]):

> „Die Forschung verfährt nun einmal gerade auf neu zu erschließenden Gebieten niemals so, daß die zu behandelnden Fragen zunächst genau definiert und dann erst in Angriff genommen werden. Im Gegenteil: ein jeder, der einmal an einem wirklich neuen Problem der Wissenschaft gearbeitet hat, weiß aus eigener Erfahrung, daß es in der Regel nicht minder schwierig ist, ein Problem zu formulieren, als es zu lösen, ja, daß die genaue endgültige Formulierung oft erst zugleich mit der Lösung gefunden wird."

Die Entwicklungsgeschichte der Theorie der verdünnten Lösungen scheint mir ferner zu bestätigen, daß man gerade bei Theorien, denen gleich zu Beginn ihrer Aufstellung große und weitreichende Erfolge beschieden waren, wie es bei dieser Theorie der Fall war, leicht versäumt, ihre Grundlagen kritisch zu prüfen, was dann in späteren Zeiten nachgeholt werden muß. Hierbei passiert es nach M. Planck häufig[2]),

> „daß sie einer Umbildung zunächst einen gewissen Widerstand entgegensetzen, und zwar um so hartnäckiger, je mehr Erfolge sie vorher gezeitigt hatten, wodurch unter Umständen der Fortschritt der Wissenschaft sogar merklich gehemmt werden kann."

1) Max Planck, Wege zur physikalischen Erkenntnis, Leipzig 1933, Vorwort, S. VIII.
2) Max Planck, l. c., S. 264.

Zusammenfassung.

1. Der osmotische Druck ist definiert als der Druck, mit dem das reine Lösungsmittel in die die Lösung enthaltende Pfeffersche Zelle eindringen will. Er ist der Messung zugänglich einerseits durch Bestimmung des manometrisch meßbaren Gegendruckes, der sich infolge dieses Hineinströmens in der Pfefferschen Zelle ausbildet, oder andererseits durch die manometrische Bestimmung des Unterdruckes, unter den das reine Lösungsmittel gesetzt werden muß, damit es nicht in die die Lösung enthaltende Pfeffersche Zelle hineinströmt.

2. Der osmotische Gegendruck bildet sich in völlig gleichartiger Weise aus, ob die Pfeffersche Zelle in das flüssige reine Lösungsmittel oder in den gesättigten Dampf des reinen Lösungsmittels gebracht wird.

3. Der osmotische Druck hat in den normalen Fällen zwar die gleiche Größe wie der thermische Druck, den wir auf Grund der Gültigkeit des Verteilungssatzes sowie nach dem Gleichverteilungssatze der kinetischen Energie dem gelösten Stoffe zuschreiben können, aber er ist mit diesem keineswegs identisch.

4. Die Arbeiten, welche bei der Überführung eines Mols des Lösungsmittels aus der dampfförmigen bzw. flüssigen Phase eines reinen Lösungsmittels in die entsprechende Phase einer Lösung gewonnen werden können, müssen nach den Grundsätzen der Thermodynamik einander gleich sein (van't Hoff). Bei der Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes und bei einer Lösung, welche aus N Molen des Lösungsmittels und n-Molen des gelösten Stoffes besteht, werden diese Arbeiten wiedergegeben durch den gemeinsamen Ausdruck:

$$A_m = RT \ln \frac{N}{N-n}.$$

5. Die Druckunterschiede zwischen den dampfförmigen und den flüssigen Phasen eines reinen Lösungsmittels und einer Lösung, d. h. also der Dampfdruckunterschied Δp und der osmotische Druckunterschied ΔP lassen sich berechnen nach den Formeln:

$$\Delta p = \frac{nRT}{V_D}; \qquad \Delta P = \frac{nRT}{V_F},$$

worin V_D und V_F die Volumina bedeuten, welche N Mole des gesättigten Dampfes bzw. des flüssigen Lösungsmittels bei der Temperatur T einnehmen. Δp und ΔP stehen also zueinander in dem umgekehrten Verhältnis wie die Molvolumina des dampfförmigen und des flüssigen Zustandes und sind in jeder Weise einander äquivalente, nur auf verschiedene Aggregatzustände bezogene Größen.

6. Der thermodynamische Zusammenhang zwischen Dampfdruck- und osmotischer Druckerniedrigung weist nicht nur darauf hin, daß zwischen den physikalisch-chemischen Ursachen dieser beiden Erscheinungen nahe Beziehungen vorhanden sind, sondern ist in der in 4. gegebenen Formulierung kaum anders zu deuten, als daß Δp und ΔP ein und dieselbe physikalisch-chemische Ursache haben. Zu dem gleichen Schluß zwingt die einander völlig äquivalente, nur auf verschiedene Aggregatzustände bezogene Bedeutung von Δp und ΔP.

7. Das Expansionsbestreben des gelösten Stoffes kann nicht die Ursache von Δp und ΔP sein, sondern diese kann, worauf schon Helmholtz hingewiesen hat, nur darin liegen, daß in dem Lösungsmittel durch das Auflösen des gelösten Stoffes eine Kraft entsteht, durch welche Lösungsmittelmoleküle in die Lösung hineingezogen werden. Wenn durch den Auflösungsvorgang nicht eine solche Kraft entstehen würde, so wäre es nicht möglich, bei der Überführung von Lösungsmittelmolekülen aus dem reinen Lösungsmittel in die Lösung Arbeit zu gewinnen.

8. Die osmotischen Erscheinungen (Δp und ΔP) müssen also ihre Ursache in einer Veränderung haben, welche das Lösungsmittel durch den gelösten Stoff erfährt, und diese Veränderung muß eine solche sein, daß der gelöste Stoff in der Lösung eine Verringerung der Zahl der in der Volumeneinheit vorhandenen freien Lösungsmittelmoleküle von N auf $N-n$ hervorruft oder wenigstens bewirkt, daß sich die Lösung so verhält, als ob eine derartige Veränderung vorgegangen sei.

9. Wenn wir nunmehr die Frage aufstellen, in welcher Weise der gelöste Stoff in dem Lösungsmittel eine derartige Veränderung hervorrufen kann, so glaube ich, daß sich hierauf nur die eine Antwort finden läßt, daß n-Moleküle des gelösten Stoffes die gleiche Anzahl von Molekülen des Lösungsmittels derartig binden müssen, daß diese für den Dampfdruck des Lösungsmittels nicht mehr in Frage kommen.

10. Das Auftreten der osmotischen Erscheinungen ist hiernach, wie es auch den Gedankengängen von Helmholtz entspricht, an das Vorhandensein von anziehenden Kräften zwischen Lösungsmittel und Gelöstem gebunden (Lösungskräfte). Wo diese fehlen, wie bei Gemischen idealer Gase, fehlen auch die osmotischen Erscheinungen.

11. Die Annahme der Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem in einfach molaren Verhältnissen liefert ausreichende Grundlagen für eine kinetische wie für eine thermodynamische Theorie der normalen osmotischen Erscheinungen.
12. Die Annahme, daß die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem in anderen als einfach molaren Verhältnissen erfolgen, erklärt die zahlreichen Abweichungen von den normalen Gesetzen. Auf Grund des chemischen Verhaltens sowohl der Lösungsmittel wie der gelösten Stoffe können wir Voraussagen machen, in welchen molaren Verhältnissen die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem erfolgen können, und es kann festgestellt werden, daß sich in der Erfahrung für alle diese Folgerungen ausnahmslos Bestätigungen ergeben haben.

Abschließend möchte ich feststellen, daß die aufgestellte Theorie allen bekannten osmotischen Erscheinungen zwanglos gerecht wird und daß sie außerdem neue Gesichtspunkte für die Behandlung konzentrierter Lösungen bietet, die sich bisher der theoretischen Behandlung völlig entzogen. Auf jeden Fall sollte man die Unterdrucktheorie einer weiteren kritischen Prüfung unterziehen, und zwar um so mehr, als eine kritische Durchsicht der einschlägigen Literatur zeigt, daß die Überdrucktheorie der osmotischen Erscheinungen von keinem der großen Begründer der Theorie der verdünnten Lösungen in bindender Form vertreten wurde. Van't Hoff selbst hat diese Theorie zwar einmal in einer Polemik gegen Lothar Meyer, und zwar auch nur in mehr bildhafter Weise ausgesprochen, ist aber in seinen späteren Arbeiten niemals wieder auf diesen Gedankengang zurückgekommen, sondern hat die Frage nach dem Zustandekommen des osmotischen Druckes offengelassen, da ihn nur die thermodynamischen Zusammenhänge interessierten, die vom Mechanismus unabhängig sind.

Greifswald, den 20. Sept. 1934, Chemisches Institut, Abteilung für physikalische Chemie.

(Eingegangen 22. September 1934.)

VORTRÄGE VON DER 19. TAGUNG DES GAUVEREINS THÜRINGEN-SACHSEN-SCHLESIEN DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT AM 12. UND 13. JANUAR 1935 ZU DRESDEN.

F. Klauer (Breslau), Röntgen-Laue-Diagramme an piezoelektrisch schwingenden Kristallen.

Im Verlauf der Versuche über die Beugungserscheinungen optischer Wellen an piezoelektrisch schwingenden Festkörpern nach der Schaefer-Bergmannschen Methode[1]) tauchte die Frage auf, wie sich das Röntgen-Laue-Diagramm eines schwingenden Kristalls verhalte. Da man von vornherein erwarten sollte, daß die Laue-Punkte beim schwingenden Kristall verwaschen sein müßten, so hätte man, wie Bergmann vermutete, hierin vielleicht eine Möglichkeit, ein Maß für die Stärke der Schwingung zu erhalten.

Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. C. Schaefer und Prof. Dr. L. Bergmann unternahm ich es, Versuche in dieser Richtung zu machen. Beim Studium der amerikanischen Literatur, auf die uns Herr Prof. Dr. K. Spangenberg hinwies, ergab sich, daß über den Gegenstand bereits vor einiger Zeit experimentelle Arbeiten gemacht worden sind, bei denen ganz ähnliche Erwartungen den Ausgangspunkt bildeten. Fox und Carr[1]) veröffentlichten als erste eine Arbeit über Laue-Reflexionen an piezoelektrisch schwingenden Quarzplatten, aber sie fanden ganz im Gegensatz zu ihrer Erwartung keine Verschmierung der Intensität, sondern eine bedeutende Zunahme und angeblich ein Schärferwerden der Konturen. Nachdem sie dieses Ergebnis einwandfrei als echt nachgewiesen hatten, gingen sie mehr ins einzelne dieser merkwürdigen Erscheinung, und was sie fanden, war im wesentlichen folgendes:

1) C. Schaefer u. L. Bergmann, Naturwiss. **22**, 685, 1934.

1) G. W. Fox u. P. H. Carr, Phys. Rev. **37**, 1622, 1931.

Die Erscheinung, also die Intensitätszunahme des Laue-Diagramms ist abhängig von der Amplitude der Schwingung und wächst mit deren Größe. Das elektrische Wechselfeld selbst übt nicht den geringsten Einfluß aus, sondern notwendig ist das wirkliche Vorhandensein einer piezoelektrischen Eigenschwingung. Die Frequenzen lagen im Bereich von 3800–300 kHz. Die Beobachtungen erstreckten sich auf zwei verschiedene Richtungen innerhalb des Quarzkristalls. Bei der einen Platte durchsetzte der Röntgenstrahl den Kristall in Richtung der elektrischen Achse, während er im andern Falle einen Winkel von 30° mit ihr bildete. In allen diesen Fällen konnte der Effekt deutlich nachgewiesen werden.

An diese Versuche schlossen sich noch einige weitere Arbeiten an, die, teils experimenteller, teils theoretischer Natur, zum Verständnis der Erscheinung beitrugen. Was die Deutung betrifft, so liegen verschiedene Ansätze vor von Barrett und Howe[1]), von Nishikawa, Sakisaka und Sumoto[2]), von Langer[3]) u. a.

Sie beruhen im wesentlichen darauf, daß als Folge der Schwingung Störungen des Kristallgitters und der Kristallitstruktur im Inneren auftreten, die für eine Änderung der Extinktion der Röntgenstrahlen verantwortlich seien. Während der Quarz, der durch ein relativ ideales Kristallgitter ausgezeichnet ist, im gewöhnlichen Zustand nur an den Stellen nahe der Oberfläche, wo i. allg. eine Inhomogenität von vornherein vorhanden ist, merkliche Intensität der Laue-Punkte liefere, werde durch die Schwingung auch im Innern ein vom Idealkristall merklich abweichender Zustand künstlich geschaffen, so daß jetzt auch das Innere zur Intensität der Laue-Punkte beitragen soll.

Auf der anderen Seite schien aber ein Versuch von J. M. Cork[4]) darauf hinzudeuten, daß es sich bei diesem Effekt weniger um eine Volum- als vielmehr um eine Oberflächenwirkung handele, denn er fand, daß der Effekt völlig fehlte, wenn die Quarzplatte mit Flußsäure abgeätzt wurde. Daraufhin wurde von Blechschmidt und Boas[5]) in der PTR ein Versuch ausgeführt, der aber ebenfalls negativ ausfiel. Während alle früheren Autoren den Röntgenstrahl in Richtung der Schwingung den Kristall durchsetzen ließen, richteten ihn Blechschmidt und Boas senkrecht zur Schwingung durch den Kristall, sowohl im Bewegungs- wie auch im Deformationsmaximum der Schwingung. In keinem der beiden Fälle war aber eine Intensitätsänderung des Laue-Diagramms zu bemerken.

Über einige Versuche, die im Anschluß hieran durchgeführt wurden, soll nun berichtet werden.

Die Versuchsanordnung (Fig. 1) war im wesentlichen die gleiche, wie diejenige der früheren Beobachter. Ein Bleiblendensystem begrenzte ein etwa 0,5 mm breites Röntgenstrahlbündel, das von der Wolfram-Antikathode einer gewöhnlichen technischen Röntgenröhre ausging. Vor der Blendenöffnung befand sich ein mit 2 Federelektroden versehener Kristallhalter, der um meßbare Winkel drehbar war. Zwischen die Elektroden wurde der Kristall gelegt und die

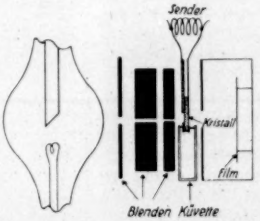


Fig. 1. Apparatur, schematisch.

hochfrequente Wechselspannung von einem Röhrensender abgenommen. Der Agfa-Röntgenfilm befand sich in einer trommelförmigen Kamera. Zur Abkürzung der Belichtungszeit wurden durchweg Gehler-Folien verwendet, nachdem sich herausgestellt hatte, daß hierdurch keine Fälschung der Ergebnisse hervorgerufen wurde.

Bei diesen Versuchen kommt es wesentlich darauf an, ein einwandfreies Kriterium dafür zu haben, daß der Kristall auch wirklich während der ganzen Aufnahme in einer Eigenschwingung schwingt. Hierfür gibt es mehrere Möglichkeiten: einmal kann man es, wie in den früheren Arbeiten, auf elektrischem Wege machen. Ferner könnte man die Beugungserscheinungen optischer Wellen nach den Methoden von Schaefer und Bergmann hierzu verwenden, oder aber diejenigen Beugungserscheinungen, die in einer von Ultraschallwellen durchsetzten Flüssigkeit nach Debye und Sears auftreten. Diese sehr einfache Methode habe ich benutzt und hierzu den Kristall in einen Trog mit Xylol zum Teil hineingetaucht und senkrecht zur Schwingung ein paralleles Lichtbündel durch den Trog geschickt, das von einem Spalt ausging. In einem

1) C. S. Barrett u. C. E. Howe, Phys. Rev. **39**, 889, 1932; vgl. auch C. S. Barrett, Phys. Rev. **38**, 832, 1931.
2) S. Nishikawa, Y. Sakisaka u. I. Sumoto, Phys. Rev. **38**, 1078, 1931.
3) R. M. Langer, Phys. Rev. **38**, 573, 1931.
4) J. M. Cork, Phys. Rev. **41**, 391, 1932.
5) E. Blechschmidt u. W. Boas, Zeitschr. f. Kristallogr. **85**, 329, 1933.

Fernrohr erscheinen dann die bekannten Beugungsbilder zu beiden Seiten des zentralen Spaltbildes, wenn der Kristall zu Eigenschwingungen erregt wird.

Die Aufnahmen stammen von einer 1 mm dicken polierten Quarzplatte von der Größe 15 × 15 mm. Die Platte war senkrecht zur elektrischen Achse geschnitten, und der Röntgenstrahl durchsetzte sie in Richtung der Schwingung. Fig. 2 zeigt ein solches Paar von Aufnahmen: die linke Hälfte das gewöhnliche Laue-Diagramm am nichtschwingenden Quarz, die andere Hälfte die Aufnahme unter den gleichen Bedingungen, während die Platte in ihrer piezoelektrischen Grundschwingung von 2800 kHz erregt war. Dieser Intensitätsunterschied ist bei der 3. Oberschwingung von 8400 kHz und bei der 5. Oberschwingung von etwa 14000 kHz noch deutlicher zu beobachten.

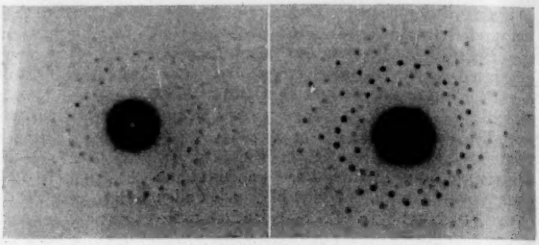


Fig. 2. Quarz, Grundschwingung.

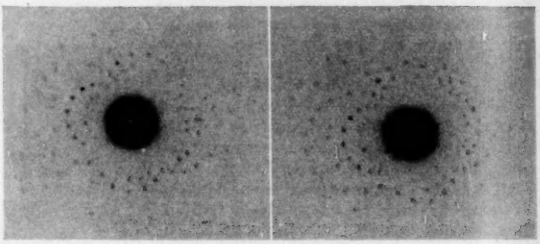


Fig. 3. Quarz, Senderfrequenz gegenüber der 3. Oberschwingung des Kristalls verstimmt.

Wie sehr es darauf ankommt, den Sender genau auf eine Eigenschwingung des Kristalls abzustimmen, zeigt Fig. 3. Obgleich bei der einen Aufnahme (rechts) nur eine geringe Verstimmung des Senders vorgenommen wurde (statt 8400 kHz wurden 8300 eingestellt), ist hier der Effekt völlig verschwunden. Immerhin war noch, infolge der starken Dämpfung, ein geringes Mitschwingen des Quarzes vorhanden.

Diese Empfindlichkeit des Versuches ließ es vermuten, daß in solchen Fällen, in denen ein negatives Resultat erzielt worden ist, dies vielleicht darauf zurückgeführt werden kann, daß keine Resonanz zwischen Sender und Kristall vorhanden war. Insbesondere schien das Resultat von Cork (s. oben) an diesem Fehler zu leiden. In der Tat wurde im Gegensatz zu Cork genau das gleiche Resultat erhalten, wenn die Quarzplatte mit Flußsäure stark abgeätzt wurde.

Die Intensitätszunahme war in der gleichen Weise vorhanden, wenn Röntgenstrahl und elektrische Achse wachsende Winkel miteinander bildeten. Die Versuche wurden durchgeführt bis zu einem Winkel α von 72° (Fig. 4 und 5). Zu größeren Winkeln überzugehen, war durch die spezielle Anordnung des Versuches unmöglich, wenngleich es im Hinblick auf den Versuch von Blechschmidt und Boas (s. oben) interessant gewesen wäre, bis zu Winkeln von annähernd 90° zu gelangen. Mit anderer Anordnung soll das demnächst nachgeholt werden.

Bei all diesen Versuchen handelte es sich um die Dickenschwingung des Kristalls, die in Richtung der elektrischen Achse angeregt wird. Bei einer solchen Schwingung tritt nun infolge der Querkontraktion auch eine Schwingung in jeder dazu senkrechten Richtung auf. Man kann es durch geeignete Wahl der Senderfrequenz erreichen, daß diese sekundäre Querschwingung besonders stark auftritt, nämlich dann, wenn sie mit einer Eigenfrequenz in dieser Richtung zusammenfällt. Auch in einem solchen Falle tritt die Verstärkung des Laue-Diagramms in der gleichen Weise wie in den bisher betrachteten Beispielen auf.

Es fragte sich nun, ob auch die anderen piezoelektrischen Kristalle den Effekt zeigen. Ich versuchte es beim Turmalin, wo die elektrische Achse mit der optischen zusammenfällt. Obgleich aber die Beugungsbilder im Beobachtungsfernrohr das Vorhandensein einer starken Dickenschwingung anzeigten, war zunächst keine Intensitätsänderung im Laue-Diagramm zu bemerken.

Erst beim Übergang zu höheren Anodenspannungen am Sender, die die Schwingung wesentlich verstärkten, stellte sich ein Effekt ein; immerhin ist er beim Turmalin wesentlich schwächer als beim Quarz.

Kittet man auf einen piezoelektrischen Kristall einen andern auf, so kann man es durch geeignete Dimensionierung erreichen, daß auch dieser zu hochfrequenten elastischen Schwingungen angeregt wird. Dazu braucht nur eine Eigenschwingung des Piezokristalls mit einer solchen des Systems der beiden Kristalle übereinzustimmen. Verfährt man so mit einer Kalkspatplatte, so zeigt auch diese den untersuchten Effekt (Fig. 6). Der Versuch nun, dasselbe Ergebnis auch bei einer Flußspatplatte zu erhalten, mißlang bisher. Trotz stärkster Schwingung war die Intensität des Laue-Diagramms bei der schwingenden Platte die gleiche wie die bei der nichtschwingenden.

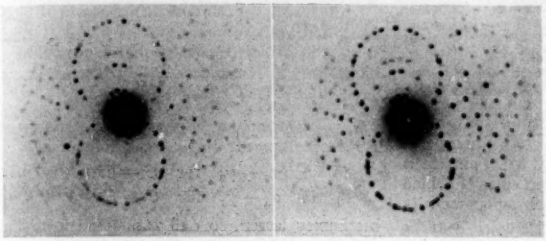


Fig. 4. Quarz (abgeätzt), $\alpha = 50°$.

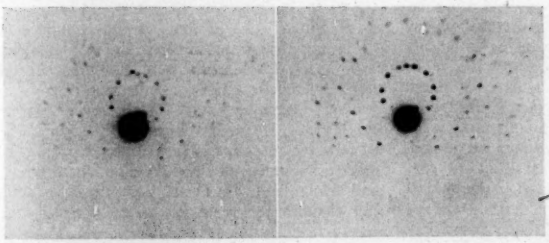


Fig. 5. Quarz (abgeätzt), $\alpha = 72°$.

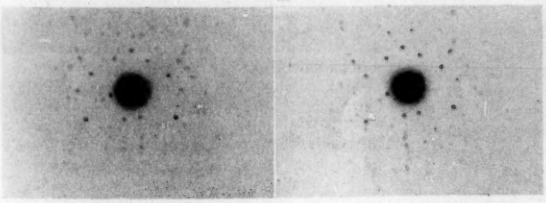


Fig. 6. Kalkspat.

Wie dieses unterschiedliche Verhalten der Kristalle in bezug auf den vorliegenden Effekt zu deuten ist, und wie es sich überhaupt mit der Theorie der Erscheinung verhält, darüber läßt sich Endgültiges noch nicht aussagen. Wichtig erscheint es daher, das experimentelle Material zunächst nach mehreren Richtungen hin zu vervollständigen.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. C. Schaefer für seine wertvollen Anregungen und sein förderndes Interesse meinen herzlichen Dank auszusprechen. Desgleichen schulde ich Dank Herrn Prof. Dr. L. Bergmann, der mir einen Teil der apparativen Hilfsmittel zur Verfügung stellte und mich bei der Durchführung der Versuche beriet.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität.

E. H. L. Meyer (Leipzig), Kerrkonstante und Ramaneffekt.

Der auf der Gautagung gehaltene Vortrag stellt ein Sammelreferat dar über Arbeiten der drei Autoren: W. Buchheim, Beeinflussung des Ramaneffekts von Flüssigkeiten durch innere Felder; E. H. L. Meyer, Die natürliche Breite der Ramanlinien; G. Sachße, Der Kerreffekt von Chlorderivaten des Methans, Äthans und Aethylens. Die ausführlichen Veröffentlichungen erscheinen demnächst in dieser Zeitschrift, so daß hier nur ein kurzer Überblick gegeben werden braucht.

Die Frage, ob für die Kerrkonstante eine Additivität existiert, derart, daß den einzelnen Substituenten und Atomgruppen eines Moleküls ein für sie charakteristischer Beitrag zugeschrieben werden kann, und ob insbesondere die Kenntnis solcher Beiträge die Berechnung der Kerrkonstanten eines Moleküls durch eine Addition von einzelnen Polarisationsellipsoiden zum resultierenden Ellipsoid des Gesamtmoleküls wenigstens angenähert zu berechnen erlaubt, wurde am Beispiel der Chlorbenzole zum erstenmal mit Erfolg geprüft[1]). Die Verhältnisse liegen in diesem Falle darum besonders günstig, weil aus Messungen des festen Dipolmoments alle Daten und speziell alle Winkel bekannt sind, die man für eine Tensoraddition von Einzelellipsoiden und somit zur Errechnung der Kerrkonstanten braucht.

Aus dem Zusammenhang zwischen der Polarisierbarkeit des Moleküls und der Kerrkonstanten folgt, daß wir die einzelnen Werte der Polarisierbarkeiten selber für die Rechnung gar nicht zu kennen brauchen, sondern nur deren Differenzen in den Hauptachsen eines moleküleigenen Koordinatensystems. Wenn man gleichzeitig auch die Frequenzabhängigkeit der Polarisierbarkeit vernachlässigt, dann kommt man bei Atomgruppen entsprechender Symmetrie unter Zugrundelegung von Rotationsellipsoiden zu einer ersten hinreichenden Näherung, wenn man das einzelne Teilellipsoid durch eine einzige Differenz der größten Polarisierbarkeit α minus der kleinsten Polarisierbarkeit γ in Rechnung setzt. Für den Fall der Chlorbenzole bedeutet dies, daß man aus Benzol und Monochlorbenzol die für die beiden Substituenten

$$\alpha_1 - \gamma_1 \text{ für Benzol}$$
$$\alpha_2 - \gamma_2 \text{ für Chlor}$$

charakteristischen Größen bestimmen kann, und daß man dann in den 3 Dichlörbenzolen die Möglichkeiten hat, Beobachtung und Rechnung miteinander zu vergleichen.

Darf man allerdings eine Atomgruppe nicht durch ein Rotationsellipsoid ersetzen, sondern legt deren Bau ein dreiachsiges Ellipsoid nahe, wie z. B. die Doppelbindung $C = C$, dann sind 2 derartige Differenzen der Hauptpolarisierbarkeiten zu bestimmen und entsprechend mehr Beobachtungen an verschiedenen Stoffen zum Festlegen der Bestimmungsstücke notwendig.

Sachße hat geprüft, ob man die an den Chlorbenzolen bewährte Tensoraddition auch im Gebiet der aliphatischen Kohlenstoffchemie durchführen kann. Aus der Reihe der Methylhalogenide

$$CCl_4 \quad CHCl_3 \quad CH_2Cl_2 \quad CH_3Cl$$

sollten sich aus 2 Stoffen die unbekannten Rotationsellipsoide

$$\alpha_2 - \gamma_2 \quad \text{für} \quad C - Cl$$
$$\alpha_3 - \gamma_3 \quad \text{für} \quad C - H$$

bestimmen lassen, so daß man dann noch bei 2 Stoffen die Werte der Kerrkonstanten hätte, in denen man Rechnung und Beobachtung vergleichen könnte. Da man aber die Valenzwinkel der C–H-Bindungen nicht kennt, ist schon bei diesen einfachsten Stoffen die oben skizzierte Rechnung nicht durchführbar; es fehlt eben das feste Gerüst des Benzolkernes. Die Versuche, aus den 4 Methylhalogeniden, für die zum Kerreffekt weniger beitragenden C–H-Ellipsoide Mittelwerte unter Tetraederwinkel, ferner für C–Cl Mittelwerte unter Berücksichtigung der röntgenspektroskopisch ermittelten Winkel einzuführen, sind erfolgreich. Mit diesen Teilellipsoiden sind nun wieder Mittelwerte

$$\alpha_4 - \gamma_4 \quad \text{für} \quad C - C$$

und

$$\left.\begin{matrix}\alpha_5 - \beta_5 \\ \beta_5 - \gamma_5\end{matrix}\right| \quad \text{für} \quad C = C$$

bestimmt, die nun auch bei Äthan- und Äthylenderivaten Kerrkonstanten vorauszuberechnen gestatten, die mit den Beobachtungen trotz der eben skizzierten Vereinfachungen recht gut übereinstimmen.

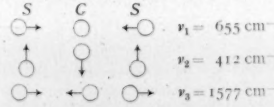
Alle Beobachtungen der Kerrkonstanten, die diesen Rechnungen zugrunde liegen, sind an verdünnten Lösungen durchgeführt worden. Die darin steckende Voraussetzung, daß es ebenso wie bei den Dipolmessungen in erster Näherung indifferente Lösungsmittel[1]) gibt, ist allerdings nie erfüllt. Doch konnte Otterbein zeigen, daß man unter Benutzung desselben Lösungsmittels übereinstimmende Werte für diese Rechnungen erhält, die allerdings von Lösungsmittel zu Lösungsmittel für dieselbe gelöste Substanz verschieden sind. Das zeigt, daß das ein Molekül symbolisierende Polarisationsellipsoid von der Umgebung wesentlich beeinflußt wird.

Die Frage, ob auch deren periodische Änderungen, die durch die Kernschwingungen bedingt

1) E. H. L. Meyer und Gg. Otterbein, Physik. Zeitschr. **32**, 290, 1931; Gg. Otterbein, Physik. Zeitschr. **34**, 645, 1933 und **35**, 249, 1934.

1) H. Müller, Physik. Zeitschr. **34**, 689, 1933; **35**, 346, 1934; siehe hierzu auch P. Debye, Physik. Zeitschr. **36**, 100, 1935.

sind, in Mitleidenschaft gezogen werden, führt zu der Frage, ob unter der Wirkung der inneren Felder von Flüssigkeiten auch beim Ramaneffekt [1]) beobachtbare Veränderungen auftreten. Für die Ramanlinien gilt die Auswahlregel, daß nur solche Molekülschwingungen im Ramaneffekt auftreten können, bei denen durch irgendeine Symmetrieoperation, die mit der Symmetrie des Moleküls verträglich ist, nicht sämtliche Verrückungen bloß ihr Vorzeichen ändern, während ihr Betrag ungeändert bleibt. Wenn also die Meinung zu Recht besteht, daß sich die Einwirkung der Umgebung auf das Polarisationsellipsoid auch auf dessen Änderungen infolge der Kernbewegungen auswirkt, dann hätte man Unterschiede im Ramaneffekt zu beobachten, wenn man einmal die reine Substanz, dann dieselbe Substanz in einer Lösung spektroskopiert. Da es sich dabei stets um elektrische Wirkungen handelt, lag der Versuch nahe, diese auch durch ein äußeres Feld oder durch Einbringen von Dipolen hervorzurufen. Das Schwefelkohlenstoffmolekül scheint dafür besonders geeignet. An sich dürfte bei diesem gestreckten Molekül nach den oben skizzierten Auswahlregeln nur eine einzige Ramanlinie auftreten, die der Schwingung der beiden S gegen das C entspricht ($\Delta\nu = 655\ \mathrm{cm^{-1}}$). Die Tatsache, daß auch die verbotenen Frequenzen schwach auftreten, die der Knickschwingung und der unsymmetrischen Schwingung der beiden S gegen das C zuzuordnen sind (s. Figur), deutet darauf



hin, daß selbst im unbeeinflußten Molekül in der Flüssigkeit Abweichungen von der gestreckten Konfiguration auftreten, deren Zunahme wir unter Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes oder in einer Mischung Schwefelkohlenstoff–Azeton erhofften.

Die damit verbundene Intensitätssteigerung der verbotenen Frequenzen konnte von Gärtner nicht beobachtet werden. Buchheim hat nachträglich ausgerechnet, daß höchstens in dem Falle des CS_2–Azeton Gemisches ein beobachtbarer Effekt zu erwarten gewesen wäre, der sich in einer Schwerpunktsverschiebung vorhandener Linien, ferner in einer Intensitätssteigerung der bisher verbotenen Linien kund tun sollte. Im allgemeinen Falle mehratomiger Moleküle müßten eine Linienverbreiterung, Schwerpunktsverschiebung und Intensitätsänderung auch bei den verbotenen Linien zu erwarten sein. Mit den von Gärtner benutzten Spektrographen war wegen der geringen Dispersion nur eine Antwort bezüglich der Intensitätsfrage zu erwarten. Ein merkbarer Effekt ist in keinem Falle, auch nicht in dem des Benzol-Azeton-Gemisches, beobachtet worden.

Wenn man auf die Fragen der Linienstruktur und der Linienbreite eine Antwort erhalten will, sind im allgemeinen die für die Untersuchung des Ramaneffektes benutzten lichtstarken Spektrographen wenig geeignet. Bei den kurzbrennweitigen Kameraobjektiven von großer relativer Öffnung werden an die Güte der optischen Abbildung Anforderungen gestellt, die nur bei den allermodernsten, eigens dafür gebauten Spektrographen erfüllt sind. Dagegen ermöglicht ein in den Strahlengang eingebautes Luftplattenspektroskop nach Fabry und Perot von variablem Plattenabstand ein für alle diese Spezialfragen einstellbares Auflösungsvermögen, wobei der eigentliche Prismenspektrograph nur noch die Funktion des Monochromators hat, auf dessen Güte es nicht mehr ankommt. Die ersten derartigen Versuche zeigen, daß man damit eine einwandfreie Methode hat, um Linienbreiten zu ermitteln. Es ist leicht, durch Veränderung des Plattenabstandes dasjenige Dispersionsgebiet einzugabeln, in dem eben noch dem Auge wahrnehmbare Interferenzen auftreten. Für eine genauere Bestimmung der Halbwertsbreite werden mikrophotometrisch die Sichtbarkeitskurven aufgenommen und daraus wird auf denjenigen Plattenabstand extrapoliert, bei dem das Dispersionsgebiet gleich der doppelten Halbwertsbreite ist.

Bezüglich der hier interessierenden Frage, ob bei Lösungen eine Wirkung auf die Ramanlinien vorhanden ist, die sich nach Buchheim als Verbreiterung kundtun müßte, deuten die bisherigen Versuche darauf hin, daß die Wirkung von Linie zu Linie verschieden ist. Hier sind noch weitere Versuche an einfachen Stoffen notwendig, wo die Zuordnung der Schwingungen zu den einzelnen Kernbewegungen möglich ist. Daß eine solche Wirkung fehlen kann, zeigt die bekannte, besonders scharfe Linie des Benzols ($\Delta\nu = 991\ \mathrm{cm^{-1}}$) die der symmetrischen Schwingung der C–H in den Richtungen der 3 dem Benzolring eigenen Symmetrieachsen zugeordnet wird. Sie ist durch Beimischen von Azeton nicht zu beeinflussen.

Daß es sich hier um eine individuelle Eigenschaft der einzelnen Ramanlinie handelt, darauf deuten auch die Versuche Buchheims hin. Er hat die unterschiedliche Beeinflussung der Polarisierbarkeit der Moleküle in der reinen Flüssigkeit und in Lösungen auch dadurch nachweisen können, daß er das Intensitätsverhältnis zweier Linien in

1) „Leipziger Vorträge 1931". S. Hirzel, Leipzig. E. Teller, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, von A. Eucken und K. L. Wolf, Bd. 9, Abschnitt II.

beiden Fällen miteinander verglich. Ist nämlich dieser Einfluß für verschiedene Schwingungen verschieden, dann sollte sich dies in einer Änderung des Intensitätsverhältnisses bemerkbar machen. Tatsächlich ist ein derartiger Effekt gefunden.

Herrn Prof. Debye danken wir auch an dieser Stelle für wertvolle Anregungen und für sein stets förderndes Interesse an dem Fortgang dieser Arbeiten.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität. Januar 1935.

E. Fues und H. Ludloff (Breslau), Zur Deutung der Schaefer-Bergmannschen Interferenz-Figuren an schwingenden Kristallen.

Die Deutung der Interferenzfiguren gründet sich auf die Annahme, daß es sich nicht um Beugung an einem einzelnen, sondern an sehr vielen Raumgittern innerhalb des Kristalls handelt. Auf Grund der Schwingungsdifferentialgleichungen der Elastizitätstheorie wird deren Mannigfaltigkeit bestimmt, und mit Hilfe der Laueschen Interferenzgleichungen werden daraus die Interferenzfiguren schwingender Kristalle abgeleitet. Die theoretischen Figuren, die sich als kompliziertere Kurven 6. Ordnung ergeben, wurden berechnet für das isotrope, reguläre, rhombische und trigonale System und mit den Messungen von schwingenden Glas-, Flußspat [1])-, Topas-, Baryt-, Quarz- und Kalkspatwürfeln [1]) verglichen. Die theoretischen Kurven zeigen fast gar keine Abweichung von den experimentellen Figuren (überall geringer als 1 Proz.), so daß hierdurch eine recht genaue Methode zur Bestimmung der Elastizitätskonstanten eines Kristalls an Hand einer einzigen Figur ermöglicht ist.

1) Hierzu sind die Berechnungen neueren Datums.

Breslau, Seminar für theoretische Physik.

Peter Brauer (Dresden), Über den Einfluß des Wasserdampfes auf die Leitfähigkeit von Cupritkristallen. (Eine ausführliche Mitteilung erscheint in der Zeitschr. f. Phys.)

Es wird die Beobachtung mitgeteilt, daß Cupritkristalle ihre Leitfähigkeit mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft so verändern, daß sie bei Trocknung besser leiten. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit und des Halleffektes von der Luftfeuchtigkeit wird gemessen und daraus geschlossen, daß die Leitfähigkeitsänderung durch Änderung der Elektronenkonzentration bewirkt wird.

Es wird weiter gezeigt, daß der Effekt ein echter oder unechter Oberflächeneffekt ist, woraus man schließen muß, daß die Kristalle im getrockneten, d. h. durch Wasserdampf nicht gestörten Zustande an der Oberfläche besser leiten als im Innern.

Dresden, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

H. R. Scheffer (Dresden), Zur Theorie des Bifilargravimeters. (Die Arbeit erscheint demnächst.)

Es werden die Bedingungen untersucht, unter denen sich die Empfindlichkeit des Bifilargravimeters bis zu 10^{-10} mm steigern läßt: Das Ergebnis der theoretischen Ableitungen, die durch entsprechende Beobachtungen kontrolliert wurden, ist, daß die Direktionskraft der mittleren Aufhängung auf die Dimensionen der Bifilaraufhängung abgestimmt sein muß.

Fernerhin wird ein Ausdruck für die Neigungsempfindlichkeit aufgestellt, der hinausgehend über die bisherigen Ableitungen die mehrfachen Einflüsse berücksichtigt.

Dresden, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

BESPRECHUNGEN.

H. Bechhold, Einführung in die Lehre von den Kolloiden. (Band I der Kolloidkurse des Instituts für Kolloidforschung, Frankfurt a. M.) 8°. VIII und 160 S. Mit 86 Abb. Dresden 1934. Theodor Steinkopff. Geh. RM 9.—, geb. RM 10.—.

Das Buch ist entstanden aus Vorträgen, die im „Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. M." anläßlich der Durchführung eines „Kolloidkurses" gehalten wurden. Für die Publikation wurden diese abgerundet und ergänzt, so daß in der vorliegenden Form versucht worden ist, einen zusammenfassenden Überblick über die Grundlagen der Kolloidchemie und Kolloidphysik zu geben. Das Buch setzt sich im einzelnen aus folgenden Kapiteln zusammen: H. Bechhold, Was sind Kolloide?, R. Schwarz, Herstellung von kolloiden Systemen, L. Hock, Die Kolloidteilchen als physikalische Molekeln (Brownsche Bewegung, Diffusion, osmotischer Druck, Sedimentation, Schwankungserscheinungen), E. Heymann, Grenzflächen und Grenzflächenvorgänge, L. Hock, Sole, Gele, Koagele, E. Heymann, Elektrische Eigenschaften kolloider Systeme, F. Erbe, Trennung und Reinigung von Kolloiden (Dialyse, Elektrodialyse, Ultrafiltration, Elektroultrafiltration), E. A. Hauser, Optik der Kolloide, R. Brill, Erforschung der Kolloide mit Röntgenstrahlen. Es würde zu weit führen, hier sämtliche Kapitel einzeln zu besprechen. Hervorgehoben sei, daß das Buch eine möglichst allgemeinverständliche Einführung in die Lehre von den Kolloiden sein will. In diesem Sinne

sei besonders auf die Zusammenfassung von R. Brill hingewiesen, die versucht, dem Leser ein gewisses Verständnis für die röntgenographischen Methoden und ihre Verwendung auch auf dem Spezialgebiet der Kolloidchemie zu vermitteln.

Das Buch kann dem Physiker, der sich für kolloidchemische und kolloidphysikalische Probleme interessiert und eine Einführung in diese lesen will, empfohlen werden. Erbring.

Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Bd. 6. Abschnitt II: Elektrische Leitfähigkeit. Gr.-8°. XII u. 342 S. Mit 104 Fig. Leipzig 1933. Akademische Verlagsgesellschaft. RM 32.—.

Der vorliegende Abschnitt des Eucken-Wolfschen Handbuches behandelt in drei Abteilungen die elektrische Leitfähigkeit von Gasen (W. Hanle), von Flüssigkeiten und Lösungen (H. Ulich) und von nichtmetallischen Kristallen (W. Flechsig).

Der Beitrag von Hanle bringt zunächst eine Behandlung der Einzelvorgänge an elektrischen Ladungsträgern in Gasen, d. h. Erzeugung, Vernichtung und Umladung der Ladungsträger. Daran schließt sich die Behandlung der Leitungsvorgänge (Entladungsvorgänge) als Ganzes (unselbständige und selbständige Entladungen). Der im ganzen recht übersichtlich angeordnete Beitrag ist in der Hauptsache auf eine möglichst klare Zusammenfassung der experimentellen Tatsachen und Grundlagen abgestellt. — Der Beitrag von Ulich ist in drei Abteilungen unterteilt, welche behandeln:

1. Die Ionenwanderung in unendlich verdünnten Lösungen, für welche die Eigenschaften des einzelnen Ions und des Lösungsmittels wesentlich sind und die Wechselwirkung der Ionen untereinander keine Rolle spielt.
2. Die Grenzgesetze für die Ionenwechselwirkung in verdünnten Lösungen.
3. Das Verhalten von Lösungen, deren Konzentration größer ist, so daß sich Abweichungen von den Grenzgesetzen bemerkbar machen.

Der Ulichsche Beitrag ist besonders wertvoll durch die in ihm enthaltene Zusammenstellung des experimentellen Materials und durch die sorgfältige kritische Diskussion der aus ihm zu ziehenden Folgerungen. — Der Beitrag von Flechsig gibt eine ziemlich gedrängte Übersicht über die Erscheinungen beim Stromdurchgang durch nichtmetallische Kristalle und der zu ihrer Deutung entwickelten Vorstellungen. E. Hückel.

Guy Malgorn, Lexique Technique Anglais-Français. Gr.-8°. XXI und 256 S. Paris 1934. Gauthier-Villars. Fr. 25.—.

Ein Lexikon, das eine reiche Auswahl technischer und physikalischer Begriffe aus dem Englischen ins Französische überträgt. Das Buch ist für den französisch sprechenden Physiker oder Techniker gedacht, der englische Fachliteratur zu bearbeiten hat. Aber auch für den deutschen Bearbeiter technisch-physikalischer Literatur dürfte das Werk ein willkommenes Hilfsmittel sein. Da dem deutschen Physiker im allgemeinen englische Fachausdrücke geläufiger sind als französische, so wird das Buch auch bei der Transponierung vom Deutschen ins Französische gute Dienste leisten. H. Etzold.

A. Nikuradse, Das flüssige Dielektrikum. 226 S. Mit 82 Abbildungen. Berlin 1934. Julius Springer. Geh. RM 18.—, geb. RM 19.50.

In diesem Buch sind — zum ersten Male — alle Erscheinungen dargestellt, welche mit Vorgängen, die sich beim Anlegen von elektrischen Spannungen an isolierende Flüssigkeiten abspielen, zusammenhängen. Der Verfasser hat dabei seine Aufgabe vor allem darin gesehen, die heute vorhandenen Einzelerkenntnisse, die größtenteils in der Literatur weit verstreut sind, zu sichten und zu ordnen. So kommt es, daß in diesem Werk, welches mit seinem sehr reichen Literaturverzeichnis einen raschen Einblick in die vorhandenen Ergebnisse der Einzelgebiete gestattet, die schönen und klaren Erkenntnisse, die uns doch die moderne Molekularforschung schon gebracht hat, entschieden zu kurz kommen.

Nach einer kurzen einleitenden Übersicht über das gesamte zu behandelnde Gebiet werden die dielektrischen Theorien für Flüssigkeiten, gültig bei schwachen Feldern, besprochen. Die resultierenden Formeln sind angegeben, ohne daß sie im einzelnen abgeleitet werden. Dabei können allerdings im Rahmen des großen Programmes so ausgedehnte Spezialgebiete wie Dipoltheorie und ihre Folgerungen für Strukturchemie, Molekülforschung und Assoziation nur angedeutet sein. Ein besonderer Abschnitt ist den dielektrischen Verlusten gewidmet. Sowohl die zugehörige Theorie wie auch ein reichliches experimentelles Material werden angeführt. Eine Zusammenstellung der wichtigsten elektrischen Formeln sowie eine sehr praktische Umrechnungstabelle vom elektrostatischen ins praktische Maßsystem beschließen dieses erste Kapitel des Buches.

Der folgende Abschnitt macht den Leser mit Wesen und Bedeutung des Kerreffektes, mit der Elektrostriktion und den mechanischen Strömungserscheinungen bei angelegtem Feld vertraut.

Das sehr umfangreiche dritte Kapitel ist der Elektrizitätsleitung in den dielektrischen Flüssigkeiten gewidmet. Als Vorbereitung dazu dienen Betrachtungen über die verschiedensten möglichen Ionisationsprozesse, die also Elektrizitätsträger erzeugen und somit für das Verständnis des Nachfolgenden wichtig sind. Der Autor bedauert, daß er aus Raummangel nicht auch das Wesentlichste über die elektrolytische Leitfähigkeit sagen kann.

Nicht ganz klar ist aber, warum er dann die Elektronen- und Röntgeninterferenzen an Flüssigkeiten bespricht.

Die Elektrizitätsleitung selbst wird in zwei getrennten Abschnitten mitgeteilt. Der erste behandelt die Vorgänge bei relativ niedrigen Feldstärken, nämlich innerhalb des Sättigungsstromgebietes. Im zweiten Teil sind die Verhältnisse für hohe Felder beschrieben; dabei werden alle möglichen Einzelheiten besprochen und durch Beispiele belegt: Temperatureffekt, Strom-Zeitabhängigkeit, Elektrodeneinfluß, Polaritätseffekt, Reinheit der Substanzen, Potentialverteilung usw. Ein kurzer Überblick über Potentialsprung, Kataphorese und Bedeutung des Zerteilungsgrades (Dispersoidik, Suspensionen) leitet über zum letzten Kapitel des Buches, in dem der elektrische Durchschlag behandelt wird. Wieder sind erst die experimentellen Erfahrungen beschrieben, dann ein Überblick über die bestehenden Theorien gegeben.

Der Verfasser hat, wie er selbst im Vorwort sagt, sich absichtlich bemüht, die in der dielektrischen Forschung zutage tretenden Widersprüche nicht zu verwischen. Er will gerade dadurch anregend auf zukünftige Forschung wirken. H. Müller.

K. Norden, Die Grundlagen der Schattentechnik. 8°. 68 S. Mit 23 Abbildungen und 7 Tabellen. Union, Deutsche Verlagsgesellschaft, Zweigniederlassung Berlin o. D. (1933). Kart. RM 4.80.

Lange Jahre wurde eine indirekte, völlig schattenfreie Beleuchtung für das Ideal gehalten. Das ist falsch, vielmehr ist eine maßvolle Schattenbildung erwünscht, schon allein wegen der Formaufklärung. Verfasser schildert zunächst diese Grundtatsache, beschreibt dann seine eigenen, wertvollen und anregenden Verfahren zur Messung der Schatten und behandelt schließlich die Anwendungen der Schattenmessung zur Projektierung von Beleuchtungsanlagen. Ich glaube, daß es sich hier um ein äußerst wichtiges Problem der Beleuchtungstechnik handelt, mit dem sich jeder Praktiker beschäftigen sollte.

Für die weitere Entwickelung möchte ich eine noch stärkere Heranziehung der physiologischen Optik empfehlen. Jentzsch.

J. Schnippenkötter und Th. Weyres, Physik für höhere Lehranstalten. Unterstufe. Handbuch für den Lehrer. 2. Auflage. Gr.-8°. 394 S. Mit 500 Abb. Berlin 1935. Ferd. Dümmlers Verlag. Geb. RM 14.85.

Es liegt nun auch für das Lehrerhandbuch der Unterstufe die zweite Auflage vor. Der Text des Lehrerbuches wurde vielfach erweitert, ohne den Umfang zu vergrößern. In dem Abschnitt „Wetterkunde" vermißt man das Bar bzw. Millibar. Sonst hat das Buch weiter gewonnen, so daß man es nach wie vor gern zur Hand nimmt. Wolf.

K. Schütt, Einführung in die Physik des Fliegens. 2., neubearb. Aufl. Flugzeugbau und Luftfahrt. Heft 15. 8°. Mit 48 Schauversuchen und 88 Abb. 136 S. Berlin-Charlottenburg. 1934. C. J. E. Volckmann Nachf. Steif kart. RM 4.—.

Das Büchlein erscheint in der Heftserie „Flugzeugbau und Luftfahrt" des Deutschen Luftsport-Verbandes. Es wendet sich an den für die Flugtechnik interessierten Laien und Anfänger, diesem kann es ein guter Führer zum Verständnis der physikalischen Grundlagen des Fliegens sein. Es bietet aber auch dem Lehrer und Leiter flugtechnischer Kurse einen guten Wegweiser für die Gestaltung des Unterrichts, da es, fast voraussetzungslos beginnend, an Hand einer größeren Anzahl Versuche und dank seiner systematischen Methodik allmählich immer weiter eindringen läßt in die Probleme, die es behandelt. Die zu den Versuchen notwendigen Apparate sind mit einfachsten Mitteln selbst zu beschaffen. Daß die Modellähnlichkeit nicht immer erfüllt bleibt, schadet nicht so sehr, wie es zunächst aussehen mag. Die Beschränkung auf eine Mindestzahl von Formeln bedeutet einen sichtlichen Gewinn.

Das Buch ist gegliedert in sechs Abschnitte: Unterteilung des Flugzeuges, Luftwiderstand, Tragflügel, Leitwerk, Triebwerk, Flug.

A. Naumann.

B. Thomas, Axiom und Dogma in der Relativitätstheorie. Gr.-8°. 27 S. Mit 2 Fig. Wien 1933. Wilhelm Braumüller. RM 1.40.

Die Arbeit stellt einen Versuch dar, sich mit der Minkowskischen „Welt" kritisch auseinanderzusetzen. Wenn nun dabei der Verfasser den Vorschlag macht, den zum Weltpunkt $P_0(o, o, o, o)$ gehörenden Lichtkegel als durch die Gleichung $x^2 + y^2 + z^2 + c^2t^2 + c^2\tau^2 = o\,(\tau^2 < o)$ bestimmt anzunehmen, den Zeitverlauf also als zweidimensional, dann liegt das daran, daß er der Minkowskischen Arbeit (diese Zeitschrift **10**, 104, 1909) eine Deutung gibt, die man nicht als zutreffend bezeichnen kann. R. Viohl.

Nachrichten.

Habilitiert: An der Universität Köln Dr. Willy Hacker für Chemie, an der Universität Leipzig Dr. Alfred Rieche (bisher in Erlangen) für Chemie.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Universität München Dr. Richard Dietzel zum ord. Professor für angewandte Chemie an der Universität Erlangen, der a. o. Professor an der Universität Leipzig Dr. Heinrich Wienhaus zum ord. Professor der Pflanzenchemie bei der Abteilung Forstliche Hochschule Tharandt der Technischen Hochschule Dresden, zu a. o. Professoren die Privatdozenten Dr. Ferdinand Trendelenburg (Physik) an der Universität Berlin und Dr. Karl Stumpff (Astronomie an der Universität Königsberg.

In den Ruhestand: Der ord. Professor für Physik an der Universität Münster Geh. Regierungsrat Dr. Gerhard Schmidt, der planmäßige a. o. Professor der chemischen Technologie an der Universität Leipzig Dr. Berthold Rassow.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Mathematik an der Forstlichen Hochschule Hannoversch-Münden Geh. Regierungsrat Dr. Anton Baule, das Aufsichtsratsmitglied der I. G. Farbenindustrie A. G. (vormals Meister, Lucius & Brüning) Wirkl. Geheimrat Dr. Wilhelm v. Meister, der a. o. Professor für Meteorologie an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Georg Stüwe.

Berichtigung

zu der Arbeit von G. Groetzinger, „Über die Beeinflussung des Kristallphotoeffektes durch ein magnetisches Feld", Physik. Zeitschr. **36**, 169—173, 1935.

In den zwei Diagrammen auf S. 172 muß es heißen: 10^{-10} A statt 10^{-9}, im Text $3{,}46 \cdot 10^{-8}$ A bzw. $1{,}1 \cdot 10^{-8}$ A statt $3{,}46 \cdot 10^{-7}$ A bzw. $1{,}1 \cdot 10^{-7}$ A und im letzten Absatz S. 173 muß es heißen: tausendmal statt hundertmal. Der § 6 hat zu entfallen.

Angebote.

Physikerin

als Privatsekretärin des technischen Leiters eines mittleren Werkes gesucht. Kenntnisse in Englisch und Französisch sowie Stenographie und Maschinenschreiben erforderlich.

Angebote unter S. H. 55 an den Verlag dieser Zeitschrift.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.